

2001-584475/66 E13 L03 KYOC 1999.08.31  
 KYOCERA CORP \*FR 2799200-A1  
 2000.03.27 2000-087321(+1999JP-244194) (2001.04.06) C09K 9/00,  
 G02F 1/00, G11B 7/24  
**New photochromic compounds based on diarylethene derivatives in two isomeric forms which are interchangeable by light irradiation, useful in the construction of optical memory and switching devices**  
 C2001-173306  
 Addnl. Data: FUKUDOME M, KAMIYAMA K  
 2000.08.31 2000FR-011144, 1999.11.26 1999JP-336817,  
 2000.03.27 2000JP-087321

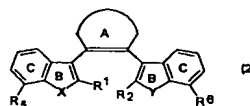
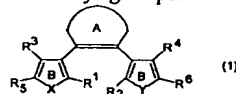
#### NOVELTY

The isomers undergo ring-opening and ring-closing reactions on irradiation with light of various wavelengths. Information can be stored by a conversion in this manner and subsequently read by measuring the differences in optical properties between the two isomers, such as refractive index, absorptivity and rotatory power. Equally, the information can be erased by irradiation with a light of different wavelength.

#### DETAILED DESCRIPTION

E(6-A1, 6-B1, 6-D1, 7-A1, 7-B1, 7-D2, 26-B) L(3-D1D, 3-G2, 3-G4B)

The photochromic compounds conform to the formulae (1) and (2) below, in which R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> each represent an organic group with at least 3 aryl groups.



(B) = A furan, thiophene or pyrrole ring;  
 (A) = A group comprising alicyclic, aromatic, maleic anhydride or maleimide;  
 (C) = Benzenic or derivative;

FR 2799200-A+

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>(identical or different) = H or 1 - 6C alkyl;  
 R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>(identical or different) = H, 1 - 6C alkyl, CN, aryl, halogen, nitro, amino or alkoxy.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for optical devices with memory or switching functions incorporating the compounds and the processes involved.

#### USE

The new compounds can be used to form thin amorphous films in optical devices without the need for dispersion in a polymer matrix.

#### ADVANTAGE

The use of voluminous substituents attached to the aryl heterocyclic group comprising the diarylethene skeleton gives products of high thermal and chemical stability with glass transition temperatures greater than 100°C. The compounds show large modifications of their optical properties, such as absorbance and refractive index, before and after irradiation.

#### DESCRIPTION OF DRAWING

Figure 1 illustrates an optical device P1 translucent polycarbonate support, thickness 0.5 - 1.5 mm; 1

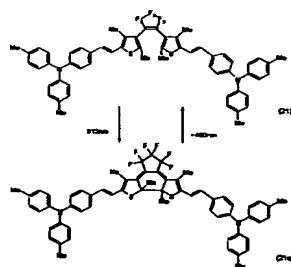
photochromic layer of thickness 1000Å - 1μ; 2  
 Al reflecting layer of thickness 100 - 3000Å; 3  
 incident registering radiation; L1  
 reading and reflected radiation. L2

#### EXAMPLE

A photochromic compound of the triphenylamine type was prepared by a four stage synthesis as illustrated in figure 7. At each stage, the structures were confirmed using structural analysis by 1H-NMR, 13C-NMR, FTIR and CPG/MS. The final product conformed to the formula(21), which was convertible to product (21a) by UV :-

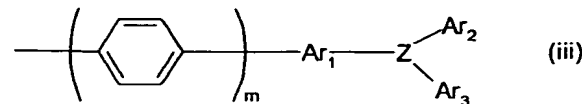
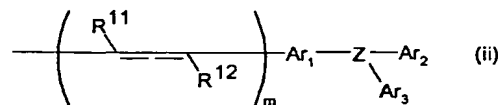
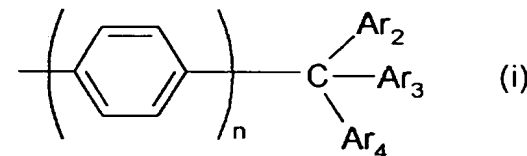
FR 2799200-A+/1

2001-584475/66



#### TECHNOLOGY FOCUS

Organic Chemistry - In formulae (1) and (2), R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> may each represent diarylaminoaryl : -Ar<sup>1</sup> - N(Ar<sup>3</sup>)Ar<sup>2</sup>, in which Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> and Ar<sup>3</sup> are benzene rings, condensed rings, heterocycles or derivatives of these ; or triarylmethylenephylene of formula (i)



The process consists of :-

- irradiation with the information-recording light to isomerise the

FR 2799200-A+/2

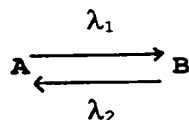


COMPOSE PHOTOCHROME ET DISPOSITIF A FONCTIONNEMENT  
OPTIQUE UTILISANT CELUI-CI

La présente invention concerne un nouveau composé photochrome et un dispositif à fonctionnement optique utilisant celui-ci. Plus précisément, elle a pour objet un nouveau composé photochrome qui est basé sur une structure de diaryléthène et est capable de former un film mince amorphe par lui-même, et un dispositif à fonctionnement optique approprié pour le stockage et la commutation optiques.

Ainsi qu'indiqué dans la formule suivante, un composé photochrome signifie une molécule ou un agrégat de molécules capable de se transformer de façon réversible entre deux formes différentes, c'est-à-dire les isomères A et B, en réponse à un rayonnement lumineux. En d'autres termes, comme indiqué dans la formule suivante, l'isomère A se transforme, c'est-à-dire, s'isomérisse, en isomère B par irradiation avec de la lumière ayant une longueur d'onde de  $\lambda_1$ , et l'isomère B se retransforme en isomère A par irradiation avec une lumière ayant une longueur d'onde de  $\lambda_2$ .

20



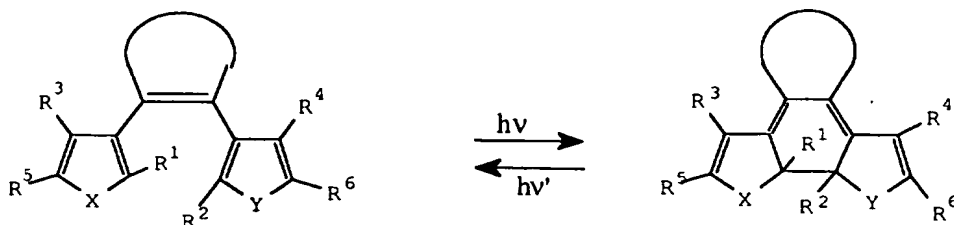
Comme les isomères A et B ont des propriétés optiques différentes telles que l'absorptivité, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire optique et la permittivité, le phénomène de réponse optique réversible mentionné ci-dessus rend possible l'application du composé à un matériau de mémoire. Dans le cas particulier de l'utilisation du composé comme mémoire, l'information

peut être enregistrée par la transformation de l'isomère A en isomère B par un rayonnement lumineux ayant une certaine longueur d'onde ( $\lambda_1$ ). L'information enregistrée peut être lue d'après la différence de propriétés optiques incluant l'absorbance et l'indice de réfraction entre les deux isomères (c'est-à-dire, les isomères A et B). En outre, l'information enregistrée peut être effacée par la retransformation de l'isomère B en isomère A par un rayonnement lumineux ayant une autre longueur d'onde ( $\lambda_2$ ).

Pour utiliser le composé photochrome pour un enregistrement optique comprenant une mémoire optique, il est nécessaire que le composé photochrome : 1) soit excellent pour la conservation de l'information, c'est-à-dire, que les isomères du composé, A et B, aient une excellente stabilité thermique et chimique ; 2) ait une durabilité excellente vis-à-vis de la répétition des opérations d'écriture et d'effacement, c'est-à-dire, que la réaction réversible mentionnée ci-dessus puisse être effectuée de façon répétée ; 3) ait une grande différence d'indice de réfraction ou d'absorbance entre les isomères A et B suffisante pour obtenir un signal de lecture à rapport C/N élevé ; et 4) forme facilement un film mince.

Comme composé photochrome ayant une excellente stabilité thermique et durabilité vis-à-vis d'une répétition de son isomérisation, on a étudié ces dernières années les dérivés de diaryléthène. Les dérivés de diaryléthène subissent des réactions d'ouverture et fermeture de cycle, comme indiqué dans la formule suivante, pour être respectivement colorés et décolorés. En outre, les deux isomères, c'est-à-dire, les formes à

cycle ouvert et à cycle fermé, des dérivés de diaryléthène sont thermiquement stables.



Pour des dérivés connus représentés par la formule  
 5 ci-dessus, X et Y représentent respectivement un élément  
 entre un atome d'oxygène, un atome de soufre et l'atome  
 d'azote d'une amine secondaire ou tertiaire ; R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>  
 représentent chacun un groupe alkyle ; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup>  
 10 représentent chacun un élément choisi dans le groupe  
 constitué d'un groupe alkyle, d'un groupe alkoxy et d'un  
 atome d'hydrogène.

Il est inévitable pour un composé photochrome  
 classique basé sur des dérivés de diaryléthène d'être  
 dispersé dans une matrice polymère telle que du  
 15 polyméthacrylate de méthyle et du polystyrène afin de  
 former un film mince. Un tel film mince de composé  
 photochrome doit présenter de grandes modifications  
 d'absorbance et d'indice de réfraction entre les isomères  
 du composé suffisantes pour obtenir un signal de lecture  
 20 ayant un rapport C/N élevé. Il est par conséquent  
 important d'augmenter la densité moléculaire du composé  
 photochrome contenu dans le film. Cependant, on ne peut  
 disperser uniformément plus de 30 parties en poids de  
 composé photochrome dans 100 parties en poids de matrice  
 25 polymère en raison de la solubilité mutuelle entre le  
 composé photochrome et la matrice polymère, conduisant à  
 obtenir un film mince ayant des propriétés médiocres. Par  
 conséquent, on a souhaité développer un composé

photochrome qui est capable de former un film mince par lui-même.

M. Irie, Chem. Lett. 899 (1995) et la publication de brevet japonais non examiné n° 8-119963 décrivent un  
5 composé photochrome capable de former un film mince par lui-même sans utiliser de matrice polymère. Dans la description, le composé photochrome est déposé sur un substrat pour former un film cristallisé du composé photochrome. Une telle formation du film mince par dépôt  
10 de vapeur, cependant, n'est pas intéressante pour une production de masse. Pour la production de masse du film, il est souhaitable de former le film mince de composé photochrome par un procédé de revêtement comprenant le revêtement par centrifugation.

15 La publication de brevet japonais non examiné n° 9-241254 décrit un composé photochrome capable de former un film mince sans utiliser de matrice polymère et, en outre, par un procédé de revêtement, par exemple, le revêtement par centrifugation. Cette référence propose un  
20 composé photochrome dans lequel au moins un des groupes aryle hétérocycliques constituant le dérivé de diaryléthène possède un groupe adamanthyle. Le composé photochrome peut présenter un état solide amorphe par lui-même sans utiliser de matrice polymère. En outre, il  
25 peut former un film mince constitué du composé photochrome par lui-même par un procédé de revêtement tel que le revêtement par centrifugation. Cependant, cette référence ne décrit pas de propriétés optiques, par exemple, l'indice de réfraction, et la stabilité  
30 thermique du composé. On ne sait donc pas si le composé présente des propriétés favorables suffisantes pour être

utilisé dans la pratique pour un dispositif d'enregistrement optique.

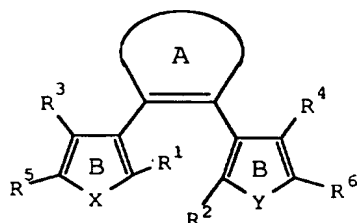
Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L119 décrit aussi un composé photochrome de diaryléthène qui est capable de former un film mince par lui-même. Ce composé, cependant, a une faible température de transition vitreuse d'environ 70°C. Ainsi, il est impossible d'utiliser ce composé pour un dispositif à fonctionnement optique qui nécessite dans la pratique une stabilité thermique.

10 Un objet de la présente invention est de proposer un composé photochrome capable de former un film fin amorphe par lui-même sans dispersion dans une matrice de résine polymère. Le composé photochrome peut aussi présenter une grande modification de ses propriétés optiques telles que 15 l'absorbance et l'indice de réfraction avant et après une irradiation par la lumière. De plus, il a une excellente stabilité thermique et chimique, puisqu'il a une température de transition vitreuse supérieure à 100°C. Un autre objet de la présente invention est de proposer un 20 dispositif à fonctionnement optique utilisant le composé photochrome.

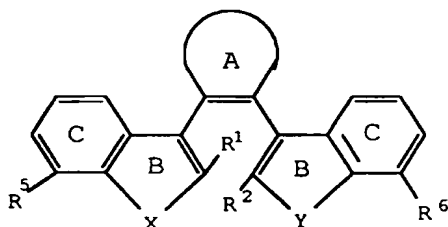
Les présents inventeurs ont découvert ce qui suit. Un substituant volumineux lié à un groupe aryle hétérocyclique constituant le squelette de diaryléthène 25 d'un composé photochrome rend possible la formation d'un film fin amorphe constitué du composé photochrome par lui-même. En outre, l'utilisation d'un substituant ayant au moins trois groupes aryle comme substituant volumineux rend possible l'obtention d'une excellente stabilité 30 thermique, c'est-à-dire une température de transition vitreuse supérieure à 100°C, pour le composé photochrome, pour réaliser la présente invention.

Selon la présente invention, on propose un composé photochrome de diaryléthène représenté par les formules (1) et (2) suivantes, dans lesquelles  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un groupe organique ayant au moins

5 trois groupes aryle.



(1)



(2)

10 Dans les formules ci-dessus, le cycle B est un groupe aryle hétérocyclique choisi dans le groupe constitué du furane, du thiophène et du pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans le groupe

15 constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle aromatique, d'un anhydride et d'un groupe maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou ses dérivés ;  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un élément entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle ayant entre 1 et 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de

20 l'autre ; et  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano, d'un groupe aryle, d'un atome halogène,



d'un groupe nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.

Selon la présente invention, on propose aussi un  
5 dispositif à fonctionnement optique approprié comme mémoire optique utilisant le composé photochrome mentionné ci-dessus selon la présente invention. Le dispositif à fonctionnement optique comprend un support ; et une couche de film mince amorphe constituée du  
10 composé photochrome mentionné ci-dessus placée sur le support.

La présente invention propose en outre un dispositif à fonctionnement optique approprié à la commutation optique utilisant le composé photochrome mentionné ci-  
15 dessus selon la présente invention. Le dispositif à fonctionnement optique comprend un support translucide, une couche de plastique transparent placée sur le support ; un premier et un deuxième guide d'ondes optiques formés à l'intérieur de la couche de plastique transparent,  
20 chacun desquels a une première et une deuxième ramification pour dévier la lumière passant par le premier et le second guide d'ondes optiques. Le film mince de composé photochrome selon la présente invention est utilisé comme une couche de gainage sur le premier  
25 guide d'ondes optiques entre la première et la seconde ramification de celui-ci.

Le terme "aryle" dans cette description signifie un groupe cyclique ayant une aromaticité qui a un électron  $\pi$  selon la loi de Hückel. Les composés cycliques  
30 comprennent le cycle benzénique, un cycle condensé, un hétérocycle et des dérivés de ceux-ci.

Ces objets, aspects et avantages de la présente invention, ainsi que d'autres, deviendront plus visibles à la lecture de la description détaillée qui suit.

Les Fig. 1 à 3 sont des vues en coupe illustrant des  
5 dispositifs à fonctionnement optique appropriés comme mémoire optique dans des modes de réalisation de la présente invention ;

Les Fig. 4A et 4B sont une vue schématique illustrant un système optique ayant un dispositif à  
10 fonctionnement optique qui utilise une différence d'indice de réfraction ;

Les Fig. 5A et 5B sont une vue en coupe illustrant un dispositif à fonctionnement optique comprenant une couche protectrice ;

15 La Fig. 6 est une vue illustrant un dispositif à fonctionnement optique approprié pour une commutation optique selon la présente invention ;

La Fig. 7 est une formule de réaction présentant les procédés de synthèse du composé photochrome de l'Exemple  
20 pratique 1 ;

Les Fig. 8 et 9 représentent respectivement les spectres d'absorption du composé photochrome à l'état liquide et sous forme de film mince obtenu dans l'Exemple pratique 1 ;

25 Les Fig. 10 et 11 sont des graphes représentant respectivement les relations entre le temps d'irradiation par la lumière ultraviolette et la modification de l'indice de réfraction des films minces dans l'Exemple pratique 1 et l'Exemple comparatif 2 ;

30 La Fig. 12 est un graphe montrant la relation entre la densité du composé photochrome et l'absorbance d'un film mince de type dispersé ;

La Fig. 13 est une formule de réaction représentant les procédés de synthèse du composé photochrome de l'Exemple pratique 2 ;

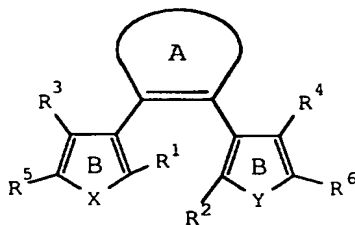
La Fig. 14 représente la modification spectrale d'absorption du composé photochrome à l'état liquide obtenu dans l'Exemple pratique 2 ;

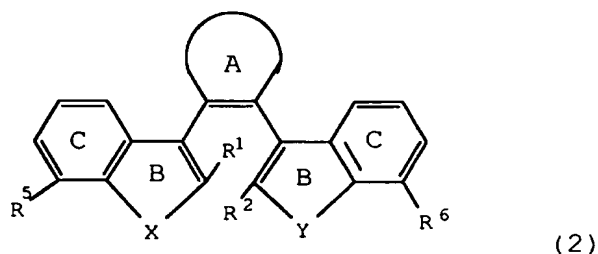
La Fig. 15 est une formule de réaction représentant les procédés de synthèse du composé photochrome de l'Exemple pratique 3 ;

Les Fig. 16 et 17 représentent respectivement les modifications spectrales d'absorption des films minces de composé photochrome obtenus dans l'Exemple pratique 3 et l'Exemple comparatif 3 ;

La Fig. 18 est un graphe montrant les relations entre le temps d'irradiation par la lumière ultraviolette et la modification de l'indice de réfraction des films minces dans l'Exemple pratique 3 et l'Exemple comparatif 3.

Le composé photochrome selon la présente invention est un composé ayant un squelette de diaryléthène représenté dans la formule (1) ou (2). La formule (1) représente un composé photochrome basé sur un dérivé de diaryléthène ayant un cycle A et un hétérocycle B, et la formule (2) représente un composé photochrome basé sur un dérivé de diaryléthène ayant un cycle A, un hétérocycle B et un cycle aromatique C conjugué avec l'hétérocycle B.



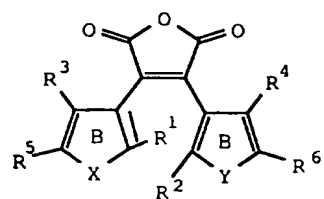


Dans les formules ci-dessus, le cycle B est un cycle à cinq côtés ayant un hétéroatome ; X et Y représentent  
 5 respectivement un élément entre un atome d'oxygène (dans le cas où le cycle B est le furane), un atome de soufre (dans le cas où le cycle B est le thiophène) et NR (N : atome d'azote ; R : atome d'hydrogène ou groupe alkyle) ce qui conduit le cycle B à être le pyrrole. Bien que X  
 10 et Y puissent être identiques ou différents l'un de l'autre, ils sont de préférence identiques. De plus, dans le cas le plus préférable, le cycle B est le thiophène. Ceci parce que la forme ouverte du cycle obtenu du composé photochrome a dans ce cas la stabilité thermique  
 15 la plus élevée.

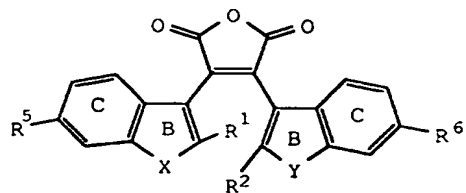
Le cycle C est un cycle benzénique ou son dérivé. Le dérivé comprend des composés dans lesquels une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène sont substitués par un groupe alkyle, un atome halogène, un groupe amino, un  
 20 groupe carboxyle, un groupe cyano, un groupe phényle ou autre.

Le cycle A est un groupe alicyclique, un cycle aromatique, un anhydride ou un groupe maléimide. Dans le cas où le cycle A est un groupe alicyclique, il est de  
 25 préférence un cycle à quatre à sept côtés. Le groupe alicyclique n'est pas limité à un hydrocarbure alicyclique, et peut être un groupe où un atome halogène

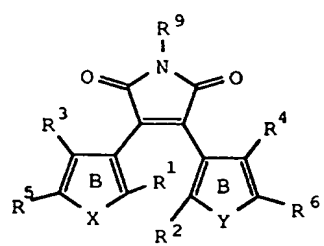
peut substituer une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure alicyclique. L'atome halogène préférable est l'atome de fluor. Ceci parce que, dans le procédé de synthèse du composé photochrome, 5 l'atome de fluor substitué donne au composé une excellente réactivité et un rendement amélioré. Précisément, le cycle A peut être un anhydride maléique comme représenté dans les formules (3)-1 ou (3)-2 ; un maléimide comme représenté dans les formules (4)-1 et 10 (4)-2 ; un perfluorocyclopentylidène comme représenté dans les formules (5)-1 ou (5)-2 et autre. Parmi ceux-ci, le perfluorocyclopentylidène est le plus préférable.



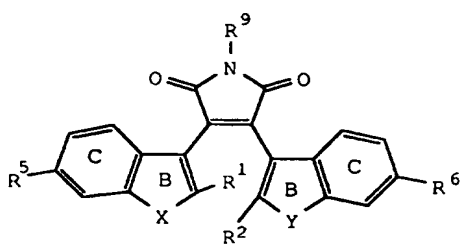
(3) -1



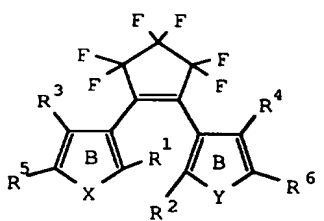
(3) -2



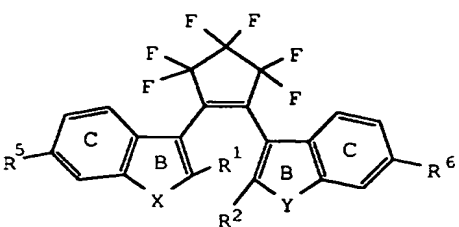
(4) -1



(4) -2



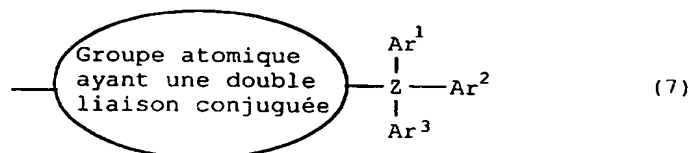
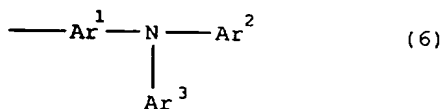
(5) -1



(5) -2

$R^1$  et  $R^2$  dans les formules (1) à (5) représentent chacun un élément entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.  $R^3$  et  $R^4$  dans les formules (1), (3)-1, (4)-1 et (5)-1 représentent chacun un élément entre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe cyano, un groupe aryle, un atome halogène, un groupe nitro, un groupe amino ou un groupe alkoxy, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.  $R^5$  dans la formule (4)-1 et (4)-2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe cyano, un groupe aryle, un atome halogène, un groupe nitro, un groupe amino ou un groupe alkoxy.

$R^5$  et  $R^6$  dans les formules (1) à (5) représentent chacun un groupe organique contenant trois groupes aryle, c'est-à-dire, un groupe organique dans lequel trois groupes aryle (Ar) sont liés à l'atome Z ayant une valence supérieure à 3. Le groupe organique contenant les trois groupes aryle dans le cas où l'atome Z a une valence de 3 est représenté dans la formule (6) et celui dans le cas où l'atome Z a une valence de 4 est représenté dans la formule (7).



Dans les formules ci-dessus, chacun des groupes aryle,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ , et  $Ar^3$  est un cycle benzénique tel que le groupe phényle, un cycle condensé tel que le groupe naphthyle, un hétérocycle tel que le groupe pyridyle ou  
5 des dérivés de ceux-ci. Les groupes aryle peuvent être identiques ou différents les uns des autres. Les dérivés peuvent être un groupe aryle dans lequel une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du cycle aromatique ou de l'hétérocycle sont substitués par au moins un élément  
10 choisi dans le groupe constitué d'un groupe alkyle, d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe nitro, d'un groupe alkoxy et d'un groupe cyano.

L'atome tertiaire Z comprend un atome ayant une valence de 3 tel qu'un atome d'azote et un atome de  
15 phosphore ; et un atome ayant une valence de 4 tel qu'un atome de carbone et un atome de Si. Parmi ceux-ci, l'atome d'azote est préféré... Dans ce cas, on peut obtenir un coefficient d'absorption molaire élevé pour le composé photochrome en raison de l'interaction entre la  
20 capacité d'attraction des électrons due à l'atome d'azote et la capacité donneuse d'électrons due au squelette de diaryléthène.

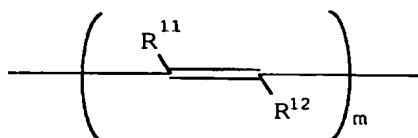
Dans le cas où l'atome Z a une valence de 3, un des groupes aryle liés à l'atome Z peut être lié au cycle B  
25 ou au cycle C directement ou par un groupe atomique ayant une double liaison conjuguée. Dans le cas où l'atome Z a une valence de 4, l'atome Z peut être lié au cycle B ou au cycle C en utilisant la liaison restante de l'atome Z qui ne porte pas de groupe aryle par un groupe atomique  
30 ayant une double liaison conjuguée.

Le groupe atomique ayant une double liaison conjuguée entre le groupe contenant trois groupes aryle



et le cycle B ou le cycle C allonge le système conjugué dans la molécule de composé photochrome, déplaçant ainsi la longueur d'onde d'absorption maximale de l'isomère décoloré (forme à cycle ouvert) du composé du côté des  
 5 grandes longueurs d'onde. Ceci permet non seulement à la lumière ultraviolette mais aussi à un laser à semi-conducteur tel que la lumière bleue d'isomériser le composé de la forme à cycle ouvert vers la forme à cycle fermé du composé. C'est-à-dire, qu'un laser ultraviolet  
 10 peut être remplacé par un laser bleu à semi-conducteur pour une telle isomérisation, conduisant à diminuer la taille du dispositif à fonctionnement optique obtenu.

Des exemples de groupe atomique ayant une double liaison conjuguée comprennent le groupe monoène (dans le  
 15 cas où  $m = 1$  dans la formule suivante) ; et le groupe diène (dans le cas où  $m = 2$  dans la formule suivante), le groupe phénylène et le groupe biphényle.



Dans la formule ci-dessus,  $R^{11}$  et  $R^{12}$  représentent  
 20 respectivement un élément entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.

Comme groupe phénylène, on peut utiliser du o-, m- ou p-phénylène. Parmi ceux-ci, le p-phénylène est le plus  
 25 préférable, parce que le produit de la p-substitution peut annuler la vitesse de cristallisation du composé plus efficacement que celle des autres produits de substitution.

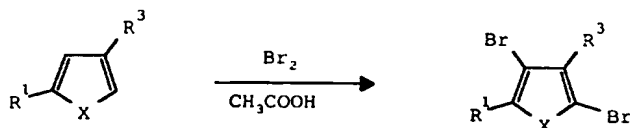
Le composé photochrome ayant la structure chimique  
 30 mentionnée ci-dessus peut produire une réaction

photochromique, résultant de sa structure diarylique. Il peut aussi former un état solide amorphe stable par lui-même sans dispersion dans une matrice polymère, parce que le groupe volumineux contenant trois groupes aryle dans  
5 le composé agit en annulant la vitesse de cristallisation.

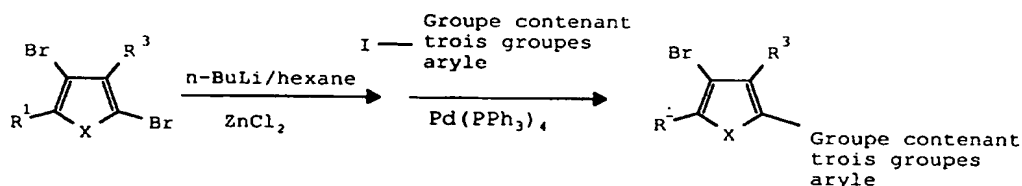
En outre, après répétition d'une telle réaction optique réversible, c'est-à-dire, de la réaction photochromique, entre les formes à cycle ouvert et fermé  
10 en réponse à un rayonnement lumineux, les propriétés optiques du composé sont à peine dégradées. De plus, les deux isomères coloré et décoloré de ce composé sont thermiquement stables et irréversibles thermiquement, puisqu'ils ont tous deux respectivement une température  
15 de transition vitreuse élevée supérieure à 100°C. On signale qu'un composé photochrome dans lequel l'hétérocycle B porte un groupe alkylamino (un groupe ayant un atome d'azote lié à un groupe alkyle) présente une durabilité et une stabilité médiocres. Par contre, le  
20 composé photochrome selon la présente invention dans lequel l'hétérocycle B porte un groupe contenant trois groupes aryle (par exemple un groupe triarylamino) présente une excellente durabilité vis-à-vis des réactions photochromiques répétées, ce qui est nécessaire  
25 pour une utilisation pratique.

Un procédé général de synthèse du composé photochrome ayant la structure chimique mentionnée ci-dessus est décrit dans ce qui suit, mais ne se limite pas à celui-ci.

## ETAPE (a) : BROMATION

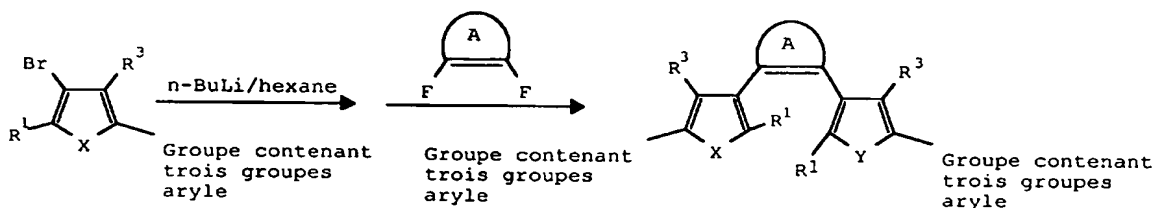


## ETAPE (b) : LIAISON A UN GROUPE CONTENANT TROIS GROUPES ARYLE



5

## ETAPE (c) : LIAISON AU CYCLE A

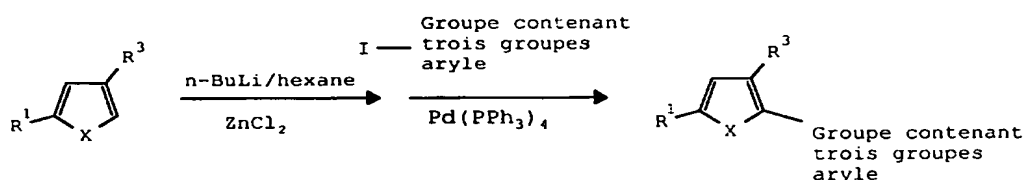


On obtient un hétérocycle disubstitué par le brome par une réaction entre le composé hétérocyclique, correspondant au cycle B, et le brome (étape (a) : bromation). L'hétérocycle disubstitué par le brome obtenu est conduit à réagir avec du chlorure de zinc pour donner un composé de zinc. Ensuite, le composé de zinc est encore conduit à réagir avec un composé ayant un groupe contenant trois groupes aryle lié à de l'iode. En conséquence, on peut obtenir un composé dans lequel un atome de brome de l'hétérocycle disubstitué par le brome est substitué par le groupe contenant trois groupes aryle (étape (b) : liaison à un groupe contenant trois groupes aryle). Dans le procédé de l'étape (b), on utilise de préférence un catalyseur au palladium. Ensuite,

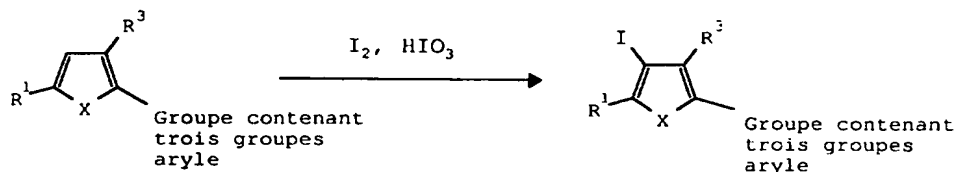
l'hétérocycle monosubstitué par le brome qui porte un groupe contenant trois groupes aryle obtenu dans l'étape (b) est conduit à réagir avec du butyllithium pour subir un échange lithium-halogène, générant ainsi un anion du  
 5 groupe contenant trois groupes aryle. L'anion produit est ensuite conduit à réagir avec un composé à cycle A ayant un groupe éthène halogéné, pour obtenir un composé photochrome ayant le groupe contenant trois groupes aryle lié au squelette de diaryléthène (étape (c) : liaison au  
 10 cycle A).

Le procédé mentionné ci-dessus commence par une dibromation, suivie par l'échange d'un des atomes de brome par un groupe contenant trois groupes aryle, puis l'échange de l'autre atome de brome par le cycle A. Un  
 15 autre procédé de synthèse du composé photochrome est présenté dans les formules suivantes, qui commence par la synthèse de l'hétérocycle B ayant un groupe contenant trois groupes aryle, suivie par l'iodation de la position 3 du cycle B, puis l'échange de l'iode avec le cycle A.

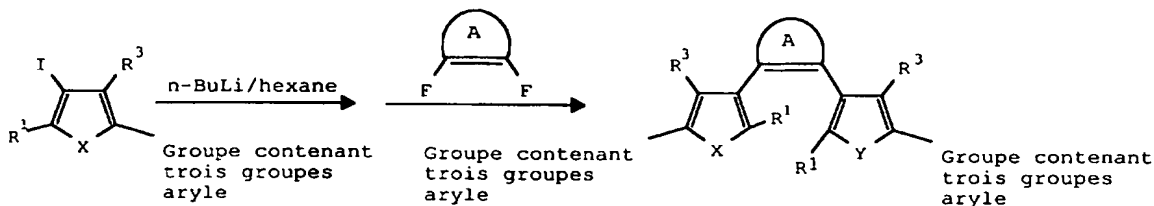
20 ETAPE (d) :LIAISON A UN GROUPE CONTENANT TROIS GROUPE  
 ARYLE



## ETAPE (e) : IODATION



## ETAPE (f) : LIAISON AU CYCLE A



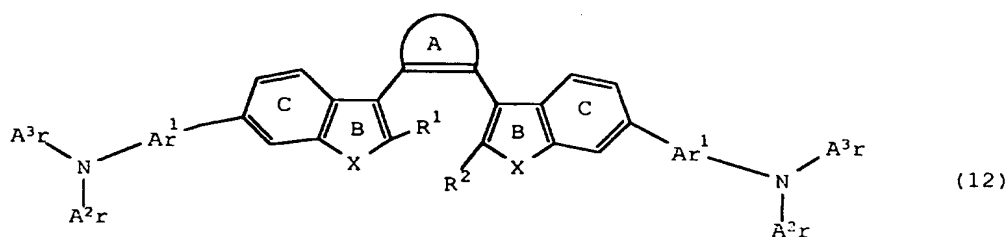
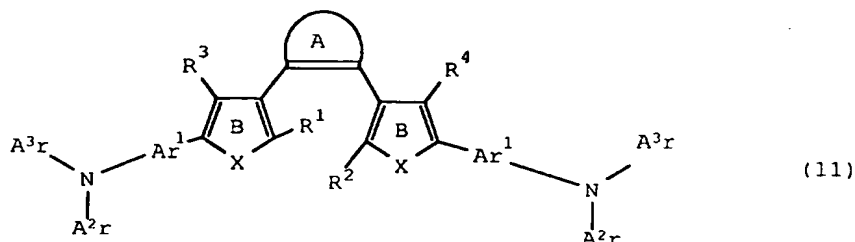
5 Dans l'étape (d), une solution contenant le cycle B, du  $n-BuLi$  et du chlorure de zinc est mélangée avec l'iode d'un groupe contenant trois groupes aryle, pour donner un cycle B ayant un groupe contenant trois groupes aryle. Dans l'étape (e), la position 3 du cycle B obtenu ayant  
 10 un groupe contenant trois groupes aryle est iodée. Dans l'étape (f), l'iode lié au cycle B est conduit à un échange avec le cycle A, pour donner le composé photochrome souhaité.

Dans le cas de la synthèse d'un composé photochrome  
 15 ayant une double liaison conjuguée entre son squelette de diaryléthène et le groupe contenant trois groupes aryle, on peut utiliser comme atome d'iode du groupe contenant trois groupes aryle un composé dans lequel une double liaison conjuguée est placée entre le groupe contenant  
 20 trois groupes aryle et l'atome d'iode.

Précisément, les composés photochromes préférables selon la présente invention sont comme suit.

La formule (11) représente un composé photochrome obtenu en utilisant, comme groupe contenant trois groupes  
 25 aryle, un groupe organique dans lequel trois groupes

aryle sont liés à un atome d'azote puis en conduisant le  
groupe organique à se lier au squelette de diaryléthène  
directement sans qu'il y ait de double liaison conjuguée  
entre ceux-ci. La formule (12) représente un composé  
5 photochrome dans lequel le groupe contenant trois groupes  
aryle (c'est-à-dire, un groupe ayant trois groupes aryle  
liés à un atome d'azote) est lié directement au cycle C  
du squelette de diaryléthène.



- 10 Dans les formules ci-dessus, le cycle A est un  
groupe alicyclique, un cycle aromatique, un anhydride ou  
un groupe maléimide, comme c'est le cas du cycle A dans  
les formules (1) à (5). Lorsque le cycle A est un groupe  
alicyclique, il a de préférence de quatre à sept côtés.
- 15 Une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du  
groupe alicyclique peut être substituée par des atomes  
halogènes.

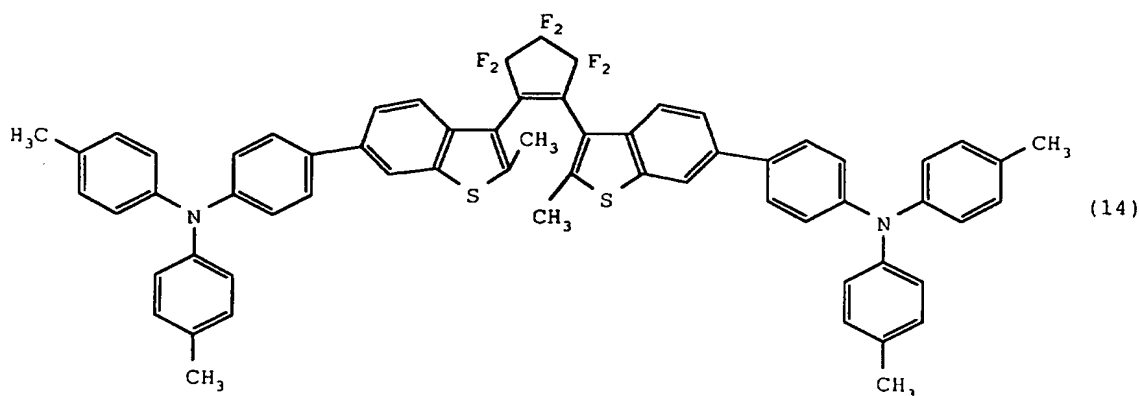
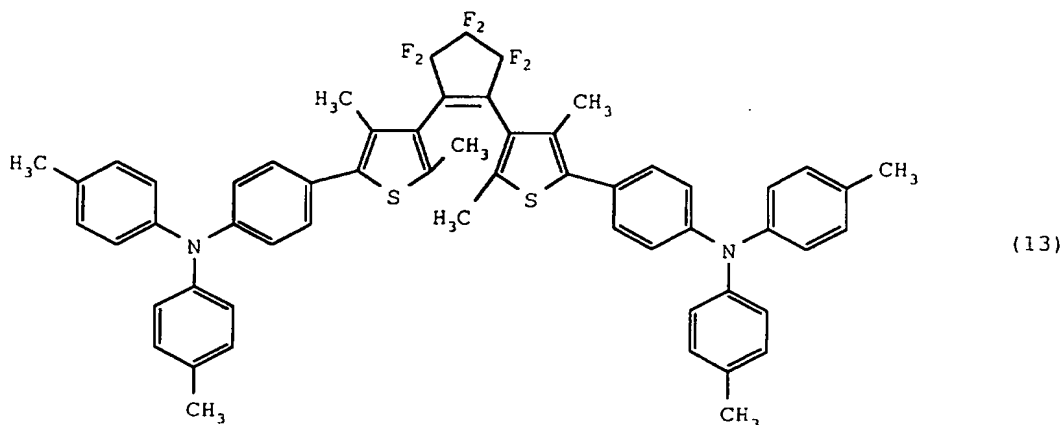
Le cycle B des formules est un hétérocycle choisi dans le groupe constitué du furane, du thiophène et du pyrrole.

Le cycle C des formules est un cycle benzénique ou ses dérivés. Les dérivés comprennent les composés dans lesquels une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du cycle benzénique sont substitués par un groupe alkyle, un atome halogène, un groupe amino, un groupe carboxyle, un groupe cyano, un groupe phényle ou autre.

$R^1$  et  $R^2$  dans les formules (11) et (12), comme c'est le cas avec ceux des formules (1) à (5), représentent respectivement un élément entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.  $R^3$  et  $R^4$  dans les formules (11) et (12), comme c'est aussi le cas avec ceux des formules (1) à (5), représentent respectivement un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano, d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.

Chacun des groupes aryle,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  et  $Ar^3$  dans les formules (11) et (12), comme indiqué vis-à-vis des formules (6) et (7), représente un cycle benzénique, un cycle aromatique condensé, un hétérocycle ou des dérivés de ceux-ci. Les groupes aryle peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

Les exemples préférables de composés photochromes représentés par les formules (11) et (12) sont respectivement représentés par les formules (13) et (14).



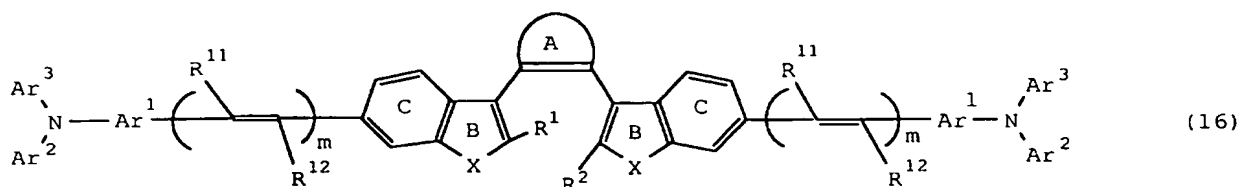
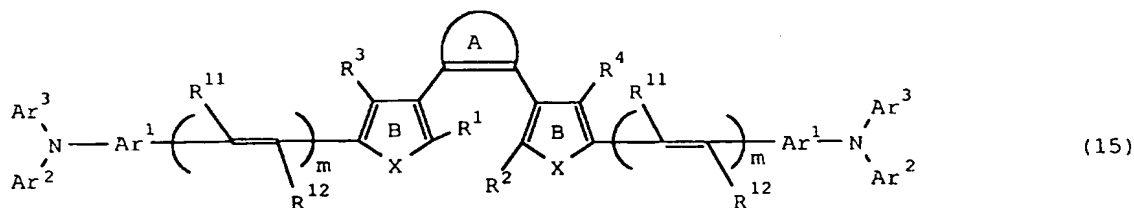
Les deux formes à cycle ouvert ci-dessus peuvent s'isomériser en leurs formes à cycle fermé par irradiation avec de la lumière ultraviolette à 350 nm ou de la lumière ultraviolette inférieure, puis ensuite se retransformer en forme à cycle ouvert par irradiation avec de la lumière visible à 450 nm ou plus. En outre, les films minces amorphes formés chacun exclusivement par le composé ci-dessus peuvent subir l'isomérisation de la forme à cycle ouvert vers la forme à cycle fermé par irradiation avec de la lumière bleue d'environ 400 nm en plus de la lumière ultraviolette. Dans un tel cas où les films minces amorphes sont formés exclusivement par les



composés représentés par les formules (13) et (14), comme le degré de liberté du groupe contenant les trois groupes aryle est restreint dans le film mince, l'angle entre le plan d'un hétérocycle et l'autre plan de l'autre hétérocycle diminue de telle sorte que ces plans se rapprochent en un même plan pour permettre aux électrons  $\pi$  de se conjuguer dans tous les trois groupes aryle. On considère ainsi que la longueur d'onde d'absorption de la forme à cycle ouvert se déplace du côté des grandes longueurs d'onde. En outre, les composés ont un taux d'isomérisation extrêmement élevé de presque 100 %. On pense que la raison en est ce qui suit. L'atome d'azote tertiaire possède une capacité d'attraction des électrons en raison de son électron non apparié, tandis que le cycle A a une capacité de donneur d'électron. Ceci conduit à un transfert de charge entre l'atome d'azote et le cycle A, pour stabiliser les isomères. De plus, chaque forme à cycle ouvert ou fermé a une température de transition vitreuse supérieure à 100°C, étant ainsi thermiquement stable.

Un autre exemple préférable de composé photochrome selon la présente invention est représenté par les formules (15) et (16). Chacun des composés possède un groupe atomique ayant une double liaison conjuguée avec respectivement de la triphénylamine comme  $R^5$  et  $R^6$  dans les formules générales mentionnées plus haut. La formule (15) représente un composé photochrome dans lequel le groupe atomique ayant une double liaison conjuguée est lié entre le squelette de diaryléthène et la triphénylamine, et la formule (16) représente un composé photochrome dans lequel le groupe atomique ayant une

double liaison conjuguée est lié entre le squelette de diaryléthène ayant un cycle C et la triphénylamine.

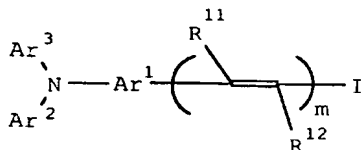


Dans les formules ci-dessus, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> 5 sont identiques aux groupes respectifs dans les formules (11) et (12).

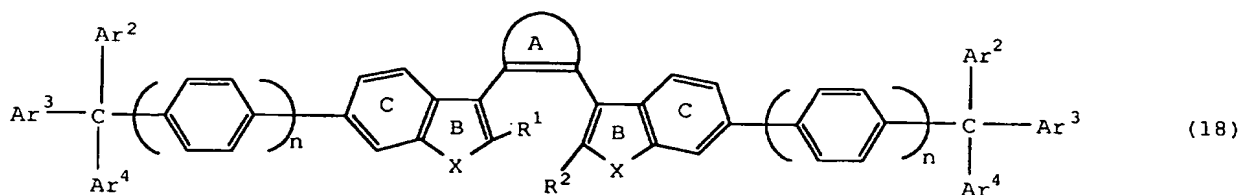
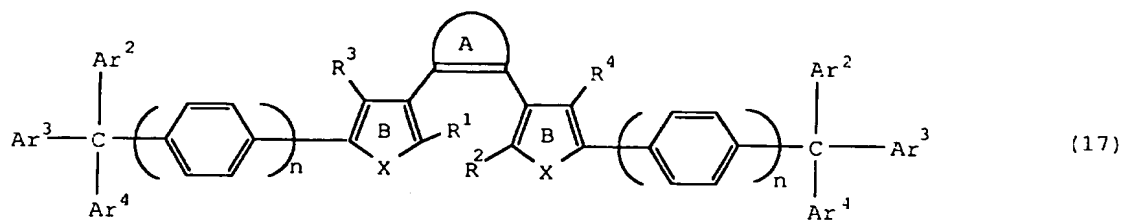
R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup> dans les formules (15) et (16) 10 représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

Un tel composé photochrome, comme représenté dans les formules (15) et (16), qui comprend un groupe ayant une double liaison conjuguée entre le squelette de 15 diaryléthène et la triphénylamine, possède un système conjugué allongé dans la molécule de composé photochrome, conduisant à un déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale de la forme à cycle ouvert vers le côté des grandes longueurs d'onde. En conséquence, même 20 un rayonnement supérieur à 400 nm peut provoquer l'isomérisation vers la forme à cycle fermé.

Ces composés peuvent être synthétisés de la même façon que par le procédé mentionné ci-dessus, excepté qu'on utilise le composé iodé suivant ayant trois groupes aryle comme composé ayant trois groupes aryle dans l'étape (b) ou (d).



D'autres exemples préférables de composés photochromes selon la présente invention sont représentés par les formules (17) et (18). Chacun des composés a un groupe atomique ayant une double liaison conjuguée avec respectivement la triphénylamine comme R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> dans les formules générales mentionnées ci-dessus. La formule (17) représente un composé photochrome dans lequel l'atome de carbone ayant trois groupes aryle est lié à la structure de diaryléthène par une double liaison conjuguée de 1 ou plus de 2 groupes phénylène. La formule (18) représente un composé photochrome dans lequel l'atome de carbone ayant trois groupes aryle est lié à la structure de diaryléthène ayant un cycle C par une double liaison conjuguée de 1 ou plus de 2 groupes phénylène.



Dans les formules ci-dessus, chacun des groupes aryle,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  et  $Ar^4$  représente un cycle benzénique tel que le groupe phényle, un cycle condensé tel que le groupe naphthyle, un hétérocycle tel que le groupe pyridyle ou des dérivés de ceux-ci. Les groupes aryle peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

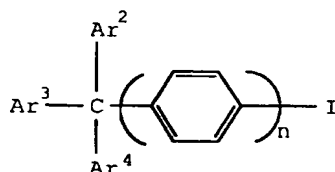
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  dans les formules (17) et (18) sont des groupes atomiques similaires aux groupes respectifs des formules (11) et (12). Le symbole "n" est égal à un entier de 1 ou 2.

Dans le groupe phénylène utilisé comme diène conjugué, une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène de celui-ci peuvent être substitués par un groupe alkyle, un groupe alkoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un atome halogène, un groupe amino ou autre, dans la mesure où cela n'a pas d'effet néfaste.

Dans les composés photochromes représentés par les formules (17) et (18), le triarylméthylène volumineux annule la vitesse de cristallisation, pour former un état amorphe stable. En outre, la présence du groupe

phénylène, c'est-à-dire, la présence d'une double liaison conjuguée, peut déplacer la longueur d'onde pour la réaction de fermeture de cycle vers le côté des grandes longueurs d'onde, et, par conséquent, même un rayonnement d'une longueur d'onde supérieure à 400 nm peut provoquer la réaction d'isomérisation.

Les composés photochromes peuvent être synthétisés de la même façon que dans l'étape (b) ou (d) du procédé mentionné plus haut, à l'exception de l'utilisation d'un composé dans lequel le groupe triarylméthylène est lié à l'iode par un groupe monophénylène ou diphenylène, comme représenté dans les formules suivantes.



Les composés photochromes mentionnés ci-dessus représentés selon les formules (11) à (18) ont une vitesse de cristallisation réduite en raison du groupe volumineux portant trois groupes aryle, formant ainsi un film mince amorphe par eux-mêmes. Les films minces amorphes formés peuvent aussi présenter la réaction photochrome réversible comme c'est le cas avec les composés dans un système liquide contenant les composés. En outre, de tels films minces amorphes sont composés des composés photochromes. Ceci est différent des films minces classiques dans lesquels le composé photochrome est dispersé dans une matrice polymère (désigné ci-après par "film mince de type dispersé"). Par conséquent, les films minces selon la présente invention présentent une plus grande modification des propriétés optiques, par exemple, du coefficient d'absorption de la lumière, de

l'indice de réfraction, du pouvoir optique rotatoire, de la permittivité ou autre, due à l'isomérisation que le type classique du film mince dispersé. Précisément, l'indice de réfraction du film mince constitué des  
5 molécules photochromes de la présente invention est modifié de l'ordre de  $10^{-2}$  ou plus par l'isomérisation, tandis que celui du film mince classique de type dispersé est modifié de l'ordre de  $10^{-4}$ . De plus, en utilisant le film mince selon la présente invention on peut l'utiliser  
10 pour une voie de transmission optique d'un dispositif de commutation optique, à condition que ce soit un dispositif de commutation optique à grande vitesse capable d'effectuer une commutation dans un intervalle de quelques nanosecondes.

15 Le film mince amorphe constitué des composés photochromes selon la présente invention peut être formé par un procédé de revêtement, qui est généralement utilisé pour former un film mince organique, y compris le procédé de revêtement par centrifugation, le procédé par  
20 applicateur spiralé, le procédé par trempage, le procédé par fusion extrusion et le procédé par pulvérisation. Précisément, le film mince de composé photochrome peut être formé par : dissolution du composé photochrome dans un solvant organique ayant une viscosité élevée (par  
25 exemple, le toluène, l'acétate de butyle et les alcools); application de la solution obtenue sur un support; et volatilisation du solvant par traitement thermique à environ 80 à 150°C.

Le film mince obtenu présente une réaction  
30 photochrome, c'est-à-dire, une isomérisation, en réponse à une irradiation par de la lumière à une longueur d'onde spécifique.

[Dispositif à fonctionnement optique]

Le dispositif à fonctionnement optique selon la présente invention utilise un film mince amorphe constitué de composé photochrome de la présente  
5 invention.

Le dispositif à fonctionnement optique approprié comme mémoire optique comprend un support; une couche d'enregistrement placée sur le support, la couche d'enregistrement étant constituée d'un film mince amorphe  
10 du composé photochrome selon la présente invention.

Selon la présente invention, le dispositif à fonctionnement optique comprend un type quelconque d'introduction de lumière provenant du support, l'introduction de lumière directement vers la couche  
15 d'enregistrement, la lecture de l'intensité de la lumière réfléchie, l'utilisation d'une différence de transmittance de la lumière pour l'enregistrement et la lecture, et l'utilisation d'une différence d'indice de réfraction pour l'enregistrement et la lecture.

20 Comme illustré sur la Fig. 1, le dispositif à fonctionnement optique P1 appartient aux types d'introduction de lumière à partir du support et de lecture de l'intensité de la lumière réfléchie. Ce dispositif comprend un support translucide 1, une couche d'enregistrement 2 constituée du film mince de composé photochrome placée sur le support 1, et d'une couche  
25 réfléchissante 3 placée sur la couche d'enregistrement 2.

Comme support 1, on peut utiliser tout support translucide, par exemple du verre très transparent, du  
30 plastique et autre tel que de la résine de polyester, de la résine acrylique, de la résine de polyamide, de la résine de polycarbonate, de la résine de polyoléfine, de

la résine phénolique, de la résine époxy et de la résine de polyimide.

Le support 1 a de préférence une épaisseur de 0,5 à 1,5 mm. Lorsque l'épaisseur est inférieure à cet intervalle, le support peut être déformé facilement. Par contre, lorsque l'épaisseur est plus grande que cet intervalle, la transmittance de la lumière pour l'enregistrement et la lecture diminue, conduisant à une dégradation des propriétés du dispositif.

La couche d'enregistrement 2 est composée du film mince de composé photochrome de la présente invention. Comme décrit plus haut, le film est constitué du composé photochrome à l'état amorphe et il peut être formé à partir du composé photochrome par lui-même par un procédé de revêtement sans dispersion dans une matrice polymère.

La couche d'enregistrement 2 a de préférence une épaisseur de 100 Å à 5 µm, et plus préférentiellement de 1000 Å à 1 µm. Lorsque l'épaisseur est de 100 Å ou inférieure, il n'est pas possible de modifier les propriétés optiques d'une couche d'enregistrement aussi fine par rayonnement lumineux. Par contre, lorsque la couche d'enregistrement a une épaisseur trop grande de 5 µm ou supérieure, le taux de photo-protection de la couche dans le sens de l'épaisseur diminue défavorablement. En outre, comme la couche d'enregistrement de la présente invention est un film mince constitué du composé photochrome par lui-même, il a une densité plus élevée de composé photochrome que le film mince classique de type dispersé. Ceci conduit à une grande modification des propriétés optiques par le rayonnement lumineux suffisante pour être détectable même



dans le cas où la couche d'enregistrement a une faible épaisseur de 1 micron.

La couche réfléchissante 3 est une couche de réflexion de la lumière incidente qui est passée à travers la couche d'enregistrement, et constituée d'un métal ou d'un semi-métal incorruptible ayant un indice de réflexion élevé par dépôt de vapeur ou autre. Le métal peut comprendre Au, Al, Ag, Cu, Cr, Ni et autre, et le semi-métal peut comprendre Si et autre. La couche réfléchissante 3 a de préférence une épaisseur de 50 à 3000 Å, et plus préférentiellement de 100 à 3000 Å. Si l'épaisseur est inférieure à 50 Å, la couche réfléchissante est trop fine pour réfléchir suffisamment la lumière transmise par la couche d'enregistrement. Par contre, une épaisseur de la couche réfléchissante d'environ 3000 Å est suffisante pour réfléchir la plupart de la lumière transmise, et par conséquent la couche réfléchissante n'a pas besoin d'avoir une épaisseur supérieure à 3000 Å. Une telle épaisseur inutilement grande empêche la miniaturisation du dispositif à fonctionnement optique obtenu et, en outre, elle conduit à augmenter le coût du dispositif.

Le dispositif à fonctionnement optique, P1, ayant la structure mentionnée ci-dessus est capable d'enregistrer de l'information par isomérisation du composé photochrome (c'est-à-dire, l'isomère A) de la couche d'enregistrement en isomère B par la lumière incidente L1 provenant du côté du support 1. Dans ce cas, les isomères A et B sont désignés respectivement par isomère à l'état initial et isomère à l'état d'enregistrement. Bien qu'il n'y ait pas de limitation vis-à-vis de laquelle entre la forme à cycle ouvert et la forme à cycle fermé du composé qui est

utilisée comme isomère à l'état d'enregistrement, on préfère en général décider d'utiliser la forme à cycle ouvert (décolorée) comme isomère à l'état initial et utiliser la forme à cycle fermé (colorée) comme isomère à l'état d'enregistrement. Dans un tel système préférable, on utilise une source de lumière à ondes courtes pour l'enregistrement. La lumière à ondes courtes donne un plus petit diamètre de tache sur la couche d'enregistrement, conduisant à une densité d'enregistrement plus élevée.

L'information enregistrée peut être effacée par irradiation avec de la lumière ayant une longueur d'onde telle qu'elle retransforme l'isomère B, qui est formé par l'enregistrement, en isomère A.

L'information enregistrée peut être lue en envoyant la lumière L2 puis en détectant la lumière L2 en sortie après sa transmission par la couche d'enregistrement 2 et sa réflexion par la couche réfléchissante 3. Comme lumière L2, c'est-à-dire comme lumière de lecture, on peut utiliser toute lumière ayant une longueur d'onde telle qu'elle donne une différence optique détectable entre les isomères A et B. Cependant, on utilise en général de la lumière pour enregistrer ou de la lumière pour effacer pour diminuer le nombre de sources de lumière dans le dispositif à fonctionnement optique, pour satisfaire la demande de miniaturisation du dispositif à fonctionnement optique. Dans le cas de l'utilisation de la lumière d'enregistrement pour lire l'information enregistrée, la lumière peut être partiellement absorbée par une partie non enregistrée de la couche d'enregistrement. Par contre, dans le cas de l'utilisation de lumière pour l'effacement, la lumière

peut être partiellement absorbée par une partie enregistrée de la couche d'enregistrement. Toutefois, le réglage de la lumière de lecture afin d'avoir une intensité plus faible que celle pour l'enregistrement et  
5 l'effacement peut empêcher d'enregistrer une information nouvelle ou un effacement indésirable de l'information enregistrée. En conséquence, la lecture de l'information enregistrée peut être effectuée en lisant l'intensité de la lumière L2 réfléchie par une partie enregistrée de la  
10 couche d'enregistrement dans le cas de l'utilisation de la lumière d'enregistrement, ou en lisant l'intensité de la lumière L2 réfléchie par une partie non enregistrée de la couche d'enregistrement dans le cas de l'utilisation de la lumière d'effacement.

15 Le dispositif à fonctionnement optique P2 illustré sur la Fig. 2 appartient aux types à introduction de lumière à partir du support et à lecture d'une différence d'absorbance de la lumière réfléchie. Le dispositif à fonctionnement optique P2 a un support opaque 1' pour  
20 réfléchir la lumière de sorte qu'il ne nécessite pas de couche réfléchissante supplémentaire comme la couche réfléchissante 3 du dispositif optique P1. Sur le support 1', on place la couche d'enregistrement 2 de film mince de composé photochrome de la présente invention.

25 Le support opaque 1' peut être constitué de plastique opaque tel que de la résine époxy, des céramiques telles que de l'alumine, du métal tel que de l'aluminium et de l'or ou autre. Le support 1' a de préférence une épaisseur de 0,5 à 1,5 mm. Lorsque  
30 l'épaisseur est inférieure à cet intervalle, le support est déformé facilement. Par contre, lorsque l'épaisseur est supérieure à cet intervalle, la transmittance de la

lumière pour l'enregistrement et la lecture diminue, conduisant à une dégradation des propriétés du dispositif obtenu.

Comme c'est le cas avec le dispositif à  
5 fonctionnement optique P1, la couche d'enregistrement 2 est constituée du film mince de composé photochrome ayant une épaisseur d'environ 100 Å à 5 µm.

Le dispositif à fonctionnement optique P2 ayant la structure mentionnée ci-dessus peut enregistrer de  
10 l'information par isomérisation du composé photochrome (c'est-à-dire, l'isomère A) de la couche d'enregistrement en isomère B par la lumière incidente provenant du côté de la couche d'enregistrement 2. L'information enregistrée peut être effacée par un rayonnement lumineux  
15 ayant une longueur d'onde telle que l'isomère B peut se retransformer en isomère A.

De façon similaire au dispositif à fonctionnement optique P1, l'information enregistrée peut être lue par de la lumière ayant une longueur d'onde telle qu'elle  
20 donne une différence détectable de propriétés optiques entre les isomères. Comme lumière de lecture, on utilise dans la pratique la lumière d'enregistrement ou la lumière d'effacement. En réglant la lumière de lecture pour qu'elle ait une intensité plus faible que celles  
25 d'enregistrement et d'effacement, on peut lire l'absorbance de la lumière L2 réfléchie par le support 1' pour lire l'information enregistrée sans enregistrement d'information nouvelle ou effacement indésirable de l'information enregistrée.

30 Le dispositif à fonctionnement optique P3 illustré sur la Fig. 3 appartient aux types utilisant une différence de transmittance de la lumière entre les

lumières incidente et de sortie pour lire l'information. Dans le dispositif à fonctionnement optique P3, la couche d'enregistrement 2 du film mince de composé photochrome selon la présente invention est placée sur le support  
5 translucide 1.

Comme support translucide 1, on peut utiliser tout support qui peut être utilisé dans le dispositif à fonctionnement optique P1. De plus, comme composé photochrome pour la couche d'enregistrement, on peut  
10 utiliser des composés similaires à ceux utilisés dans les dispositifs à fonctionnement optique P1 et P2. Bien sûr, le dispositif à fonctionnement optique P3 doit être constitué de telle sorte qu'il donne une différence de transmittance de la lumière suffisamment grande.

15 Dans le dispositif à fonctionnement optique P3, le composé photochrome (c'est-à-dire, l'isomère A) de la couche d'enregistrement s'isomérisé en isomère B par la lumière L3 envoyée par le côté de la couche d'enregistrement 2, pour enregistrer l'information.  
20 L'information enregistrée peut être effacée par irradiation avec de la lumière ayant une longueur d'onde telle que l'isomère B peut se retransformer en isomère A. De la même façon que pour le dispositif à fonctionnement optique P1, l'information enregistrée peut être lue par  
25 de la lumière ayant une longueur d'onde telle qu'elle donne une différence détectable de propriétés optiques. Comme lumière de lecture, on utilise dans la pratique la lumière d'enregistrement ou la lumière d'effacement. Le réglage de la lumière de lecture pour avoir une puissance  
30 inférieure à celles d'enregistrement et d'effacement peut empêcher l'enregistrement d'une information nouvelle ou l'effacement indésirable de l'information enregistrée.

Dans le cas où la lumière d'enregistrement est utilisée comme lumière de lecture L4, l'intensité de la lumière L4 réfléchiée par une partie enregistrée de la couche d'enregistrement 2 est lue pour lire l'information enregistrée. Par contre, dans le cas où la lumière d'effacement est utilisée comme lumière de lecture L4, l'intensité de la lumière L4 réfléchiée par une partie non enregistrée de la couche d'enregistrement 2 est lue pour lire l'information enregistrée.

10 Le dispositif à fonctionnement optique P3 est aussi utilisable pour lire l'information enregistrée par rapport à une différence d'indice de réfraction, lorsqu'il est incorporé dans un système optique comme représenté sur la Fig. 4. Comme le film mince de composé  
15 photochrome de la présente invention a une grande différence d'indice de réfraction entre ses isomères, l'information enregistrée peut être lue en utilisant une telle différence d'indice de réfraction. Ainsi, ce type de système optique peut être utilisé pour une mémoire à  
20 enregistrement tridimensionnel et une mémoire à hologramme.

Dans le système optique de la Fig. 4, le dispositif à fonctionnement optique P3 est conçu de telle sorte qu'un faisceau de lumière obtenu par le séparateur de  
25 faisceau 21 est réfléchi par le miroir 22a pour être introduit vers la couche d'enregistrement 2 du dispositif à fonctionnement optique P3 et que le reste de la lumière est réfléchi par le miroir 22b pour être introduit vers la couche d'enregistrement 2 du dispositif à  
30 fonctionnement optique P3 par l'obturateur S1. Comme représenté sur la Fig. 4A, afin d'enregistrer de l'information sur la couche d'enregistrement 2 et

d'effacer de l'information de la couche d'enregistrement 2, on envoie de la lumière capable de provoquer la réaction photochromique puis elle est réfléchiée par les miroirs 22a et 22b pour être introduite vers la couche d'enregistrement 2, l'obturateur S1 étant ouvert.

Comme lumière de lecture de l'information, on peut utiliser toute lumière ayant une longueur d'onde telle qu'elle donne une grande différence d'indice de réfraction entre la lumière transmise par la partie enregistrée de la couche d'enregistrement et celle transmise par la partie non enregistrée. Cependant, on utilise de préférence de la lumière ayant la même longueur d'onde que celle de la lumière d'enregistrement ou d'effacement pour diminuer le nombre de sources de lumière dans le dispositif à fonctionnement optique, pour satisfaire la demande de miniaturisation du dispositif à fonctionnement optique. La lecture de l'information enregistrée dans ce système est effectuée avec l'obturateur S1 fermé comme représenté sur la Fig. 4B.

L'un des faisceaux qui est passé par le séparateur de faisceau 21 est réfléchi par le miroir 22a, pour être introduit vers la couche d'enregistrement 2 du dispositif à fonctionnement optique P3. L'autre faisceau est réfléchi par le miroir 22b puis bloqué par l'obturateur S1. Ensuite, la répartition de l'indice de réfraction de la lumière transmise par la couche d'enregistrement 2 et le support 1 est détectée par le détecteur 25. Selon la différence entre la répartition de l'indice de réfraction détecté et la répartition initiale avant l'enregistrement, l'information enregistrée peut être lue.

Tous les dispositifs à fonctionnement optique illustrés sur les Fig. 1 à 3 ont chacun un support et une couche d'enregistrement, et certains des dispositifs nécessitent en plus une couche réfléchissante en fonction des systèmes de lecture et d'enregistrement. Cependant, comme illustré sur les Fig. 5A et 5B, les dispositifs peuvent avoir une structure en multicouches dans laquelle une couche protectrice couvre la couche réfléchissante ou la couche d'enregistrement, si nécessaire. La Fig. 5A représente un dispositif à fonctionnement optique ayant une couche protectrice 4 couvrant la couche d'enregistrement 2, et la Fig. 5B représente celui ayant une couche protectrice 4 couvrant la couche réfléchissante 3.

Comme couche protectrice, on peut utiliser un film mince de résine transparente telle que du poly(méth)acrylate et du polycarbonate.

Ensuite, le dispositif à fonctionnement optique approprié pour un dispositif de commutation optique est décrit ci-dessous.

Le dispositif à fonctionnement optique pour une commutation optique comprend un support translucide, une couche de plastique transparent placée sur le support; un premier et un second guide d'ondes optiques formés à l'intérieur de la couche de plastique transparent, chacun desquels a une première et une seconde ramification pour dévier la lumière passant par le premier et le second guide d'ondes optiques. Le premier guide d'ondes optiques entre la première et la seconde ramification est couvert d'une couche de gainage constituée du film mince de composé photochrome selon la présente invention. Comme exemple spécifique, un dispositif H de guide d'ondes



optiques de type 2 x 2 Mach-Zehnder est représenté sur la Fig. 6.

Dans le dispositif H de guide d'ondes optiques, sur le support de guide d'ondes optiques 11 constitué de  
5 matériau transparent tel que du verre, on place une couche de plastique transparent 12 dans laquelle les guides d'ondes optiques sont insérés. La couche de plastique 12 peut être constituée de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou autre. La couche de plastique 12 est  
10 constituée des couches inférieure et supérieure 12a, 12b et obtenue comme suit : la couche inférieure de plastique 12a constituée de PMMA fluoré sur laquelle le premier et le second guide d'ondes optiques 14, 15 sont placés par insertion est formée sur le support 11 : et ensuite la  
15 couche supérieure de plastique 12b est placée sur la couche inférieure de plastique 12a de façon à englober les couches de plastique. Les guides d'ondes optiques 14, 15 sont formés dans le sens de déplacement du signal lumineux. Chaque guide d'ondes optiques possède deux  
20 crochets où les guides d'ondes optiques 14, 15 se rapprochent l'un de l'autre (c'est-à-dire, où la largeur entre les guides d'ondes optiques est plus petite), pour former deux ramifications, B1 et B2. La section 16 à fonctionnement optique, c'est-à-dire une couche de  
25 gainage constituée d'un film mince de composé photochrome, est placée entre les ramifications B1 et B2 du premier guide d'ondes optiques 14.

Le dispositif H de guide d'ondes optiques peut présenter une fonction de commutation comme décrit dans  
30 ce qui suit. Tout d'abord, un signal lumineux (par exemple, de la lumière infrarouge ayant une longueur d'onde de 1,55  $\mu\text{m}$ ) est introduit vers le premier et le

second guide d'ondes optiques 14, 15 par l'extrémité respective de ceux-ci, c'est-à-dire, le port 1 et le port 2. Les signaux lumineux qui sont passés par le premier et le second guide d'ondes optiques 14, 15 s'associent ou  
5 interfèrent entre eux à la ramification B1. Ces lumières s'associent l'une à l'autre à nouveau à la ramification B2. Lors de l'irradiation, à partir de l'arrière du support 11, une lumière capable d'isomériser le composé photochrome contenu dans la section 16 à fonctionnement  
10 optique (lumière ultraviolette de 380 nm ou inférieure ou lumière bleue de 380 à 450 nm, par exemple), la lumière traverse le support 11 et la couche inférieure de plastique 12a et ensuite isomérisé le composé photochrome de la section à fonctionnement optique 16. Ainsi,  
15 l'indice de réfraction de la lumière passant par le premier guide d'ondes optiques 14 est modifié à la section à fonctionnement optique 16. En conséquence, lorsque la lumière passant par le premier guide d'ondes optiques 14 s'associe avec la lumière passant par le  
20 second guide d'ondes optiques 15 à la ramification B2, ces lumières interfèrent l'une avec l'autre en fonction de la différence de phase entre elles. Ensuite, les lumières sortent respectivement des guides d'ondes optiques 14, 15 par les ports 3, 4. En résultat, les  
25 lumières de sortie sont différentes de la lumière respective d'entrée en intensité. En d'autres termes, les rapports d'intensité entre la lumière de sortie et la lumière d'entrée aux ports 3, 4 sont respectivement modifiés. Par conséquent, la différence de phase de la  
30 lumière à la ramification B2 peut être contrôlée en modifiant l'indice de réfraction dû à la section 16 à fonctionnement optique par irradiation avec de la lumière

pour isomériser le composé photochrome (lumière d'isomérisation), et un tel contrôle approprié de la différence de phase de la lumière peut rendre possible le contrôle de façon appropriée de l'intensité de sortie de la lumière aux ports 3 et 4, conduisant à obtenir une fonction de commutation.

De préférence, la longueur optimale de la section 16 à fonctionnement optique est déterminée en fonction de l'ampleur de la modification de l'indice de réfraction.

10       Ainsi, en utilisant le composé photochrome de la présente invention, on peut obtenir une commutation optique qui peut être contrôlée seulement par de la lumière. La commutation optique classique posait le problème d'utiliser un matériau photoréfléchissant auquel  
15 un voltage ou un courant devait être appliqué pour faire fonctionner la commutation optique. Par contre, comme la commutation optique utilisant le film mince de composé photochrome selon la présente invention peut être contrôlé seulement par de la lumière, il peut fonctionner  
20 sans consommer aucune énergie supplémentaire. En outre, le dispositif à fonctionnement optique pour une commutation optique utilisant le film mince de composé photochrome selon la présente invention a une excellente capacité de commutation à grande vitesse, en raison de  
25 l'isomérisation rapide par la seule irradiation lumineuse.

#### EXEMPLES

EXEMPLE PRATIQUE 1 : composé photochrome de type triphénylamine et dispositif à fonctionnement optique  
30 utilisant celui-ci.

[Synthèse du composé photochrome]

Le composé photochrome de type triphénylamine est synthétisé selon les réactions représentées sur la Fig. 7.

(1) Etape 1 : synthèse du 2,4-diméthylthiophène

5 On mélange 25,5 g (0,26 mole) de 3-méthylthiophène, 125 ml d'éther anhydre et 33,2 g de TMEDA (tétraméthyléthylènediamine) dans un tricol de 300 ml et on refroidit à 0°C. Au mélange refroidi, on ajoute lentement au goutte-à-goutte une solution de n-BuLi  
10 obtenue en dissolvant 204 ml de n-butyllithium (n-BuLi) dans de l'hexane. Après le goutte-à-goutte, la solution résultante est agitée durant une heure à 0°C et durant deux heures à température ambiante.

En plaçant à nouveau la solution résultante sur bain  
15 de glace, on ajoute 17,5 ml d'iodure de méthyle à celle-ci. Ensuite on agite la solution durant deux heures à 0°C et durant trois heures à température ambiante. Après l'agitation, la solution est séparée en une phase organique et une phase aqueuse par addition d'eau.  
20 Ensuite la phase aqueuse est extraite avec de l'éther. La phase organique est lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué et encore avec de l'eau, puis est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium utilisé est éliminé par filtration sur verre,  
25 puis le solvant est éliminé sous vide. Le liquide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice et distillé sous vide, donnant ainsi un liquide décoloré de 2,4-diméthylthiophène. Le rendement de cette étape est de 19,8 g, et le taux de rendement est de 68 %.

30 (2) Etape 2 : synthèse du 2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényl)thiophène.

On place 22,4 g (0,2 mole) du 2,4-diméthylthiophène obtenu dans l'étape 1 dans un tricol, et on y ajoute 200 ml d'éther éthylique anhydre et 22,5 g (0,22 mole) de TMEDA. Ensuite, on ajoute au mélange 177 ml de solution  
5 de n-butyl lithium/hexane (1,4 mole/l) en agitant à température ambiante. Ensuite on agite la solution résultante durant deux heures à température ambiante.

Après les deux heures d'agitation, on ajoute 200 ml de solution de chlorure de zinc/éther (0,2 mole de  
10 chlorure de zinc) à la solution résultante, suivie par une autre agitation de cinq heures à température ambiante. La solution obtenue est appelée solution réactionnelle A.

Dans un autre tricol de 500 ml, on mélange 92,3 g  
15 (0,2 mole) de 4-iodo-4',4''-diméthyltriphénylamine, 2,31 g (0,2 mole) de tétrakis(triphénylphosphine)palladium et 200 ml de tétrahydrofurane anhydre. On agite ensuite le mélange durant une heure à température ambiante. Après une heure d'agitation, le mélange est introduit au  
20 goutte-à-goutte dans la solution réactionnelle A, qui a été préparée comme décrit ci-dessus, à température ambiante. Ensuite, le système réactionnel est chauffé à 50°C, puis on agite durant deux heures à 50°C et on agite encore durant cinq heures à température ambiante.

25 Après l'agitation, on sépare la solution obtenue en une phase organique et une phase aqueuse en ajoutant de l'eau. Ensuite la phase aqueuse est extraite par de l'éther. La phase organique est lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué et ensuite avec de l'eau, puis elle  
30 est séchée par du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium utilisé est éliminé par filtration sur verre, puis ensuite le solvant est éliminé sous vide.

Le liquide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice et distillé sous vide, donnant ainsi un liquide décoloré de 2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényl)thiophène. Le rendement  
5 de cette étape est de 70,74 g, et le taux de rendement est de 92 %.

(3) Etape 3 : synthèse du 3-iodo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényl)thiophène.

On place 38,3 g (0,1 mole) du 2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényl)thiophène obtenu  
10 dans l'étape précédente dans un tricol, et on y ajoute 650 ml d'acide acétique et 650 ml de tétrachlorure de carbone. On ajoute ensuite une solution obtenue en dissolvant une solution aqueuse d'acide iodique (acide  
15 iodique : 3,8 g (0,022 mole)) dans 10 ml d'eau, et 8,73 g (0,034 mole) d'iode. Ensuite, on porte le mélange obtenu au reflux par chauffage durant deux heures. Après le reflux à chaud, la solution obtenue est séparée en une phase organique et une phase aqueuse en ajoutant de  
20 l'eau. Ensuite on extrait la phase aqueuse avec du chloroforme. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, du thiosulfate de sodium et encore avec de l'eau, et elle est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate  
25 de magnésium utilisé est éliminé par filtration sur verre, puis le solvant est éliminé sous vide. Le liquide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice et distillé sous vide, donnant ainsi un liquide décoloré de 3-iodo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-  
30 méthylphényl)amino)phényl)thiophène. Le rendement de cette étape est de 36,65 g, et le taux de rendement est de 72 %.

(4) Etape 4 : synthèse du composé photochrome représenté par la formule (21).

On place 35,63 g (0,07 mole) du composé obtenu dans l'étape 3 dans un tricol de 500 ml, et on y ajoute 150 ml  
5 de tétrahydrofurane anhydre. On refroidit le mélange en plaçant le ballon dans un bain de carboglace/méthanol. Au mélange refroidi, on ajoute lentement au goutte-à-goutte 75 ml (0,105 mole) de solution de n-butyllithium (n-BuLi)/hexane. Après le goutte-à-goutte, on agite la  
10 solution résultante durant une heure à -78°C.

Ensuite, on ajoute à la solution résultante 2,35 ml (0,0175 mole) de perfluorocyclopentène, suivi par une agitation durant cinq heures à 0°C. Après l'agitation, on sépare la solution en une phase organique et une phase  
15 aqueuse par addition d'eau. Ensuite la phase aqueuse est extraite avec de l'éther. La phase organique est lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué et encore avec de l'eau, puis elle est séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium utilisé est éliminé par  
20 filtration sur verre, puis le solvant est éliminé sous vide. Le liquide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice et distillé sous vide, donnant ainsi le solide blanc souhaité de composé photochrome représenté par la formule (21). Le rendement  
25 de cette étape est de 38,08 g, et le taux de rendement est de 58 %.

Pour chacun des composés obtenus dans les étapes mentionnées ci-dessus, on effectue une analyse structurale au moyen de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, FTIR et CPG/MS.  
30 D'après les résultats, il est confirmé que tous les composés sont les produits souhaités.

[Caractéristiques du composé photochrome]

### 1. Propriétés d'absorption optique

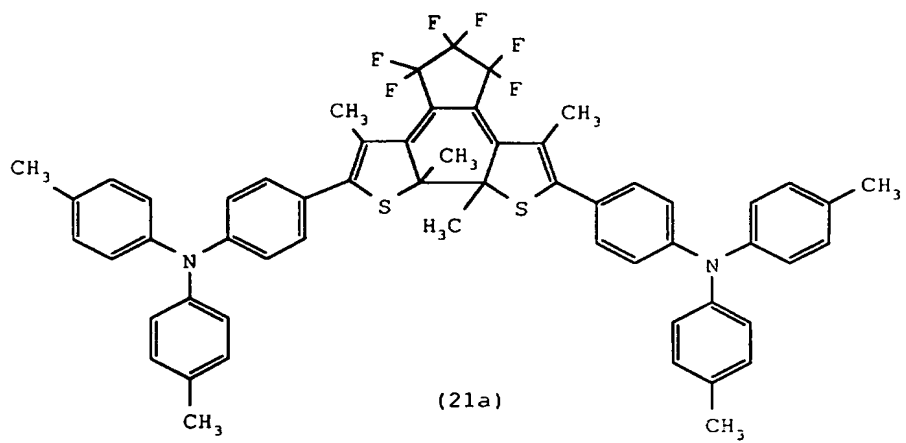
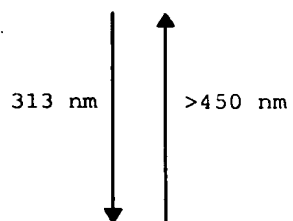
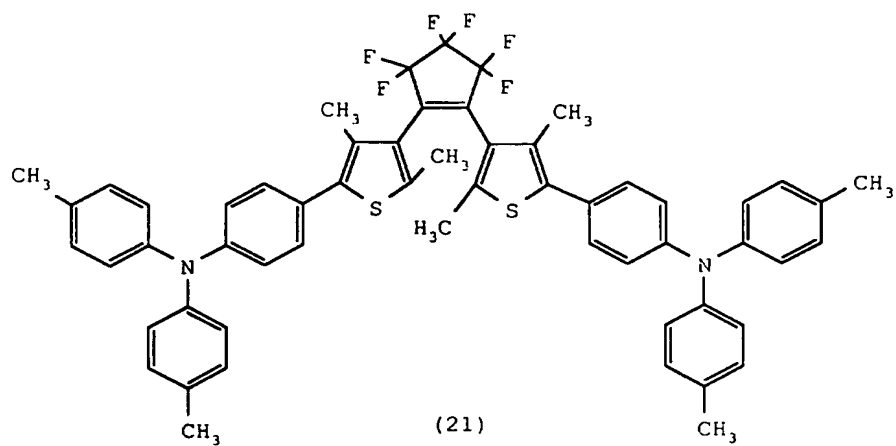
Pour le composé photochrome obtenu, on examine la modification de l'absorbance due à une irradiation par de la lumière ultraviolette. C'est-à-dire qu'on mesure les spectres d'absorption du composé photochrome obtenu dans l'hexane avant et après l'irradiation par la lumière ultraviolette. Les résultats sont présentés sur la Fig. 8.

Comme indiqué sur la Fig. 8, le composé avant irradiation par la lumière ultraviolette (c'est-à-dire, la forme à cycle ouvert) a des longueurs d'onde maximales de 306 et 333 nm. En outre, on observe que le composé présente un grand coefficient d'absorption molaire à ces points, dont les valeurs spécifiques sont de 48000 (306 nm) et de 52000 (333 nm). Lorsqu'on irradie le composé avec de la lumière ultraviolette de 313 nm de longueur d'onde, la solution contenant le composé prend une couleur bleue. Et on observe une absorption maximale proche de 595 nm et le coefficient d'absorption molaire à ce point est de 21000.

### 2. Réaction photochromique et stabilité du composé photochrome.

Le composé photochrome selon la formule (21) présente une réaction d'isomérisation représentée par les formules suivantes.





En d'autres termes, la forme à cycle ouvert (21) ferme son cycle, c'est-à-dire, subit une réaction de fermeture de cycle, par l'irradiation à la lumière ultraviolette, pour devenir une forme à cycle fermé (21a). Ensuite la forme à cycle fermé se retransforme en forme à cycle ouvert (21), c'est-à-dire, subit une réaction d'ouverture de cycle, par l'irradiation à la lumière visible.

Les réactions de fermeture de cycle et d'ouverture de cycle ont respectivement un rendement quantique de 0,44 et de 0,005. En outre, on observe que le composé avec de la lumière à un état photo-stationnaire a un taux d'isomérisation vers la forme à cycle fermé (21a) de presque 100 %.

Selon les résultats des mesures par DSC, la forme à cycle fermé (21) a une température de transition vitreuse de 103°C et celle de la forme à cycle ouvert (21a) est proche de 124°C. Il est nouveau qu'un tel composé photochrome de diaryléthène présente une température de transition vitreuse supérieure à 100°C.

La forme à cycle fermé (21a) a un pic pyrétique, résultant de l'isomérisation due à la chaleur (retransformation par la chaleur) à environ 180°C. Ceci montre qu'une chaleur d'environ 200°C peut conduire à la réaction d'ouverture de cycle vers la forme à cycle ouvert (21a), bien qu'elle soit suffisamment stable à température ambiante.

[Production d'un film mince de composé photochrome]

Le composé photochrome de triarylphénylamine (21) synthétisé selon le procédé mentionné plus haut est dissous dans du toluène. La solution de toluène obtenue est appliquée sur un support de silice par un procédé de

revêtement par centrifugation, suivi par une cuisson à 90°C, pour obtenir un film mince de composé photochrome de triarylphénylamine (épaisseur du film : 1  $\mu\text{m}$ ).

On examine le film mince obtenu par diffraction aux rayons X et aussi par microscope à polarisation. On observe seulement un large halo lors de la mesure par diffraction aux rayons X. Et lors de l'observation au microscope à polarisation, on observe un film noir parce que la lumière n'est pas transmise par celui-ci à travers les prismes de Nicol croisés. En conséquence, il est prouvé que ce film mince est un film amorphe homogène.

Il est aussi prouvé que, même après avoir laissé le film mince durant plus de six mois, il a à peine de défauts dus à une cristallisation, et par conséquent, les propriétés du film mince ne sont pas dégradées. Ceci est étonnant, lorsqu'on le compare avec un film mince organique classique, qui est plus susceptible de cristalliser et, s'il est laissé durant une longue période, cristallise facilement et dont les parties cristallisées forment un défaut pour dégrader les propriétés du film mince.

[Propriétés du film mince]

#### 1. Réactions photochromiques

La Fig. 9 montre les spectres d'absorption du film mince obtenu avant et après l'irradiation par la lumière ultraviolette (313 nm).

Comme indiqué sur la Fig. 9, le film mince avant l'irradiation à la lumière ultraviolette (film mince de forme à cycle ouvert) a des pics d'absorption autour de 306 et 333 nm de longueur d'onde. Par contre, le film mince après irradiation à la lumière ultraviolette (film mince de forme à cycle fermé) est coloré en vert et a un

maximum d'absorption autour de 606 nm. Ensuite, lorsqu'on irradie le film mince avec de la lumière à 542 nm après l'irradiation à la lumière ultraviolette, le film mince est à nouveau décoloré et a un spectre d'absorption

5 similaire à celui d'avant l'irradiation à la lumière ultraviolette. Cette modification de la longueur d'onde d'absorption s'avère être réversible. En d'autres termes, il est prouvé que le composé peut subir la réaction photochromique réversible même sous forme de film mince.

10 On observe aussi que le film mince de composé photochrome dans l'exemple pratique 1 peut subir la réaction d'isomérisation par la lumière même par laser He-Cd (longueur d'onde : 442 nm). Ce phénomène n'est pas observé dans le cas où le composé est dissous dans un

15 solvant (composé à l'état liquide) et où le composé forme un film mince classique par dispersion du composé dans une matrice polymère (un film mince de type dispersé). Dans de tels cas (c'est-à-dire, composé à l'état liquide et film mince de type dispersé), les spectres

20 d'absorption sont affectés par la matrice ou le solvant. Par ailleurs, dans le film mince amorphe selon la présente invention, qui est constitué du composé photochrome par lui-même, l'angle entre le plan d'un cycle thiophène et l'autre plan de l'autre cycle

25 thiophène diminue de telle sorte que ces plans se rapprochent en un même plan, conduisant à un allongement de la longueur de la conjugaison des électrons  $\pi$ . On estime que ceci rend la longueur d'onde d'absorption plus grande, en particulier supérieure à 400 nm. En

30 conséquence, le composé photochrome de triphénylamine de l'Exemple pratique 1 peut être isomérisé non seulement

par de la lumière ultraviolette mais aussi par de la lumière visible bleue.

En outre, même dans le cas où le film mince de l'Exemple pratique 1 a une petite épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , il  
5 présente une grande modification du spectre d'absorption suffisante pour reconnaître les réactions photochromiques. On pense que la raison en est ce qui suit. Dans le cas de l'utilisation d'un film mince classique, il a obligatoirement une grande épaisseur pour  
10 augmenter la quantité de composé photochrome, afin d'obtenir une grande modification du spectre d'absorption suffisante pour reconnaître les réactions photochromiques. Au contraire, dans le cas de l'utilisation d'un film mince de la présente invention  
15 qui est constitué du composé photochrome par lui-même, il peut contenir une grande quantité de composé photochrome suffisante pour présenter de telles propriétés optiques même s'il a une petite épaisseur. En conséquence, en utilisant le film mince de composé photochrome selon la  
20 présente invention, on peut arriver à diminuer la taille du dispositif à fonctionnement optique.

## 2. Durabilité

Après répétition des réactions photochromiques durant dix mille fois ou plus, les propriétés du film  
25 mince obtenu ne sont pas dégradées en raison de la dégradation du composé dans le film. De même, en laissant le film mince durant 5000 heures ou plus à 80°C dans le noir, les propriétés du film mince ne sont pas dégradées.

## 3. Indice de réfraction

30 On irradie le film mince obtenu avec des lasers de 633, 817 et 1550 nm de longueur d'onde. Ensuite, pour chaque laser, on examine la relation entre le temps

d'irradiation à la lumière ultraviolette et l'indice de réfraction du film mince. Les résultats sont représentés sur la Fig. 10.

Comme indiqué sur la Fig. 10, à mesure que la  
5 longueur d'onde du laser devient plus grande, l'indice de réfraction diminue. Pourtant, dans le cas de l'utilisation de l'un quelconque de ces lasers, la différence d'indice de réfraction est d'environ 0,01 ( $1,2 \times 10^{-2}$ ) entre avant l'irradiation à la lumière  
10 ultraviolette (c'est-à-dire au temps 0) et après l'irradiation à la lumière ultraviolette (c'est-à-dire, au moment où l'augmentation de l'indice de réfraction devient constante, c'est-à-dire, lorsque le film est dans un état photo-stationnaire). Selon la Fig. 10, on observe  
15 aussi que l'indice de réfraction augmente à mesure que la réaction photochromique se déroule par irradiation à la lumière ultraviolette. En conséquence, en utilisant le film mince de composé photochrome selon la présente invention, il est possible de contrôler par analogie  
20 l'indice de réfraction du film mince par le contrôle de la quantité d'irradiation de la lumière (en particulier, l'intensité de la lumière d'irradiation ou le temps d'irradiation. Par conséquent, le film mince est approprié à l'application comme mémoire à hologramme,  
25 dispositif d'enregistrement multicouches et autres.

[Fabrication d'un dispositif d'enregistrement optique]

Dispositif d'enregistrement optique de type P1 :

On fabrique un dispositif P1 d'enregistrement  
optique de type P1 en : utilisant une plaque de  
30 polycarbonate comme support 1; appliquant le composé photochrome de l'Exemple pratique 1 sur le support comme couche d'enregistrement; déposant A1 sur le composé

photochrome pour former une couche réfléchissante; et ensuite en formant une couche protectrice constituée de résine acrylique sur la couche réfléchissante.

On irradie de la lumière ultraviolette sur le  
5 dispositif d'enregistrement optique P1 pour placer le composé photochrome de la couche d'enregistrement dans un état coloré, pour l'initialiser. Ensuite, on monte le dispositif d'enregistrement optique P1 sur un appareil dont le micro est équipé d'un laser à semi-conducteur  
10 (longueur d'onde : 680 nm). On effectue ensuite des évaluations d'enregistrement et de lecture.

Dans les évaluations, pour enregistrer l'information, un laser de 680 nm de longueur d'onde et de 10 mW d'intensité irradie le dispositif pour  
15 isomériser le composé photochrome de la couche d'enregistrement. Après cela, pour lire l'information enregistrée, un laser de 680 nm de longueur d'onde et de 0,2 mW d'intensité irradie le dispositif pour mesurer l'intensité de la lumière réfléchie. En résultat, on  
20 obtient un signal de lecture ayant un rapport C/N élevé de 50 dB ou plus. En outre, même après dix mille lectures, le dispositif peut effectuer la lecture sans aucune dégradation.

Dispositif d'enregistrement optique de type P3 :

25 On obtient un dispositif P3 d'enregistrement optique de type P3 en formant le composé photochrome de l'Exemple pratique 1 sur un support de polycarbonate.

Un laser He-Cd (longueur d'onde : 442 nm) irradie le dispositif d'enregistrement optique obtenu, pour  
30 enregistrer l'information. Ensuite, l'information enregistrée peut être lue par rapport à la différence

d'indice de réfraction, qui est mesurée en utilisant un laser à semi-conducteur (longueur d'onde : 830 nm).

[Fabrication d'un dispositif de guide d'ondes optiques]

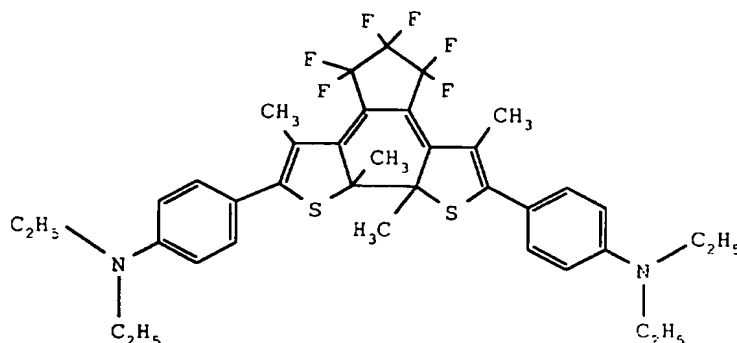
Le dispositif de guide d'ondes optiques ayant la structure représentée sur la Fig. 6 est fabriqué en utilisant du PMMA pour la couche de plastique transparent 12 et en utilisant le film mince de composé photochrome selon la présente invention pour la section 16 à fonctionnement optique.

On introduit une lumière de  $1,55 \mu\text{m}$  de longueur d'onde dans le dispositif de guide d'ondes optiques obtenu par les ports 1, 2 comme signal lumineux. Lorsqu'on irradie l'arrière du support avec de la lumière ultraviolette, l'indice de réfraction du signal lumineux est modifié. Ceci prouve que ce dispositif est capable de commuter la lumière de  $1,55 \mu\text{m}$  de longueur d'onde. En outre, ce dispositif de guide d'ondes optiques a une vitesse de commutation supérieure à  $10^4$  fois celle du guide d'ondes optiques utilisant le film mince de type dispersé de l'Exemple comparatif 2 décrit ci-dessous.

Exemple comparatif 1 :

Comme indiqué dans la formule suivante, on synthétise un composé photochrome dans lequel le groupe diaryléthylaminophényle, à la place du groupe bis(4-méthylphényl)amino)phényle utilisé dans l'Exemple pratique 1, est lié au squelette de diaryléthène. Le composé photochrome est dissous dans du toluène pour donner un film mince par un procédé de revêtement par centrifugation. Immédiatement après la formation du film, le composé commence à cristalliser. Par conséquent, on ne peut pas obtenir de film mince amorphe homogène.





#### Exemple comparatif 2 :

On dissout 30 parties en poids du composé de triphénylamine synthétisé dans l'Exemple pratique 1 dans du PMMA, pour obtenir un film mince de type dispersé dans le PMMA (épaisseur du film : 1  $\mu\text{m}$ ) par un procédé de revêtement par centrifugation. Afin de donner au film une modification suffisamment grande du spectre d'absorption avant et après l'irradiation par la lumière pour reconnaître la réaction photochromique, le film mince doit avoir une épaisseur supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

On irradie le film mince obtenu avec de la lumière à 633 et 817 nm de longueur d'onde. Ensuite, pour chaque lumière, on étudie la relation entre le temps d'irradiation à la lumière ultraviolette et l'indice de réfraction du film mince. Les résultats sont indiqués sur la Fig. 11.

Comme indiqué sur la Fig. 11, la différence d'indice de réfraction est d'environ  $2 \times 10^{-3}$  entre avant l'irradiation à la lumière ultraviolette (c'est-à-dire au temps 0) et après l'irradiation à la lumière ultraviolette (c'est-à-dire, au moment où le film mince est à l'état photo-stationnaire). Par contre, le film mince de l'Exemple pratique 1 a une différence d'indice de réfraction de  $1,2 \times 10^{-2}$ . C'est-à-dire que ce film

mince de type dispersé dans cet exemple comparatif a une différence d'indice de réfraction plus petite que le film mince amorphe constitué du composé photochrome.

On examine aussi la relation entre la densité de  
5 dispersion du composé de triphénylamine dans le PMMA et l'absorbance. Les résultats sont indiqués sur la Fig. 12. Selon la Fig. 12, le film mince a une absorbance maximale lorsque la densité du composé photochrome est égale à 30 parties en poids. Même en augmentant la densité du  
10 composé photochrome, il peut s'avérer difficile d'obtenir une plus grande absorbance que celle pour laquelle la densité égale 30 parties en poids.

EXEMPLE PRATIQUE 2 : composé photochrome ayant le groupe triphénylamine et une double liaison conjuguée, et  
15 dispositif à fonctionnement optique utilisant celui-ci.

[Synthèse du composé photochrome]

On synthétise un composé photochrome ayant le groupe triphénylamine et une double liaison conjuguée selon les réactions représentées sur la Fig. 13.

20 (1) Etape 1 : on synthétise le 2,4-diméthylthiophène de la même façon que dans l'étape 1 de l'Exemple pratique 1.  
(2) Etape 2 : synthèse du 2,4-dibromo-3,5-diméthylthiophène.

On place 11,2 g (0,1 mole) du 2,4-diméthylthiophène  
25 obtenu dans l'étape 1 et 400 ml d'acide acétique dans un tricol de 500 ml, et on ajoute au goutte-à-goutte 32 g (0,2 mole) de brome à celui-ci à température ambiante sous agitation. Après 20 h d'agitation à température ambiante, on neutralise le mélange avec du thiosulfate de  
30 sodium et du carbonate de sodium. Ensuite, on extrait la solution obtenue avec de l'éther. La phase organique (c'est-à-dire la phase d'éther) est lavée avec de l'eau,

et ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium utilisé est éliminé par filtration sur verre, et ensuite le solvant est éliminé sous vide. Le liquide obtenu est purifié par  
5 chromatographie sur colonne de gel de silice et distillé sous vide, donnant ainsi un liquide décoloré de 2,4-dibromo-3,5-diméthylthiophène.

(3) Etape 3 : synthèse du 3-bromo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényléthénylthiophène.

10 On mélange 54,2 g (0,2 mole) du 2,4-dibromo-3,5-diméthylthiophène obtenu lors de l'étape précédente, 200 ml d'éther éthylique anhydre, 22,5 g (0,22 mole) de TMEDA dans un tricol de 500 ml. On ajoute ensuite 157 ml de solution de n-butyl lithium/hexane (1,4 mole/l) au  
15 mélange sous agitation à température ambiante, suivie par une agitation supplémentaire de deux heures à température ambiante. Après deux heures d'agitation, on ajoute 200 ml de solution de chlorure de zinc/éther (0,2 mole de chlorure de zinc) à la solution résultante, suivi par une  
20 agitation supplémentaire de cinq heures à température ambiante. La solution obtenue est appelée solution réactionnelle B.

Dans un autre tricol de 500 ml, on place 85 g (0,2 mole) d'iodure, 2,31 g de tétrakis(triphényl-  
25 phosphine)palladium et 200 ml de tétrahydrofurane anhydre. Ensuite la solution réactionnelle est agitée durant quatre heures à température ambiante. Après l'agitation de quatre heures, on verse au goutte-à-goutte la solution réactionnelle dans la solution B, qui a été  
30 préparée comme décrit ci-dessus, à température ambiante. Après cela, ce système réactionnel est chauffé à 50°C, puis on agite durant quinze heures à 50°C.

Après l'agitation, la solution obtenue est séparée en une phase organique et une phase aqueuse par addition d'eau. Ensuite la phase aqueuse est extraite avec de l'éther. La phase organique est lavée avec de l'acide  
5 chlorhydrique dilué et avec de l'eau, et ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. Le sulfate de magnésium utilisé est éliminé par filtration sur verre, puis le solvant est éliminé sous vide. Le liquide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de  
10 silice et distillé sous vide, donnant ainsi un liquide décoloré de 3-bromo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényléthénylthiophène.

(4) Etape 4 : synthèse du composé photochrome (formule (22) dans la Fig. 13).

15 On synthétise le composé photochrome souhaité de la même façon que dans l'étape 4 de l'Exemple pratique 1 excepté qu'on utilise 41,93 g (0,07 mole) du 3-bromo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényléthénylthiophène obtenu lors de  
20 l'étape 3 de cet Exemple pratique à la place du 3-iodo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényl)thiophène, la quantité de perfluorocyclopentène est de 4,03 ml (0,03 mole), et l'agitation est effectuée dans des conditions de 0°C  
25 durant sept heures.

Pour chacun des composés obtenus dans les étapes mentionnées ci-dessus, on effectue une analyse de structure par <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, FTIR et CPG/MS. En conséquence, on démontre que tous ces composés sont les  
30 produits souhaités.

[Caractéristiques du composé photochrome]

1. Propriétés d'absorption optique

On mesure les spectres d'absorption du composé photochrome obtenu dans l'hexane avant et après l'irradiation par la lumière ultraviolette. Les résultats sont représentés sur la Fig. 14.

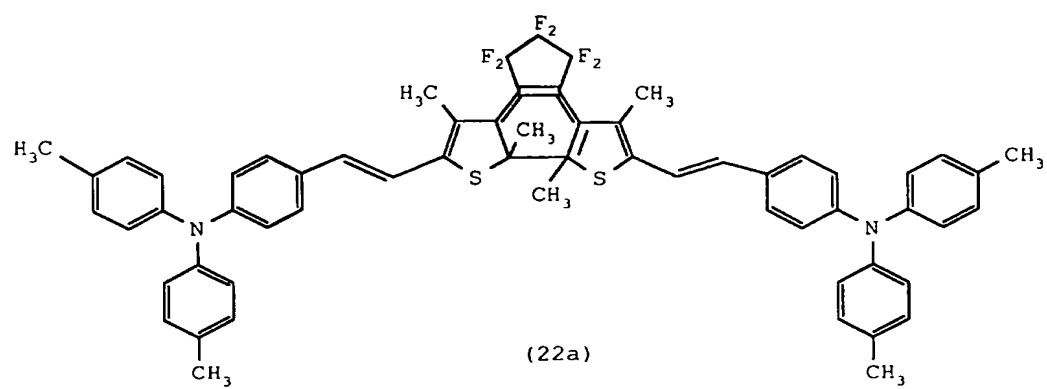
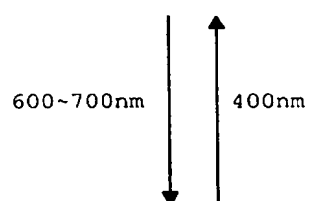
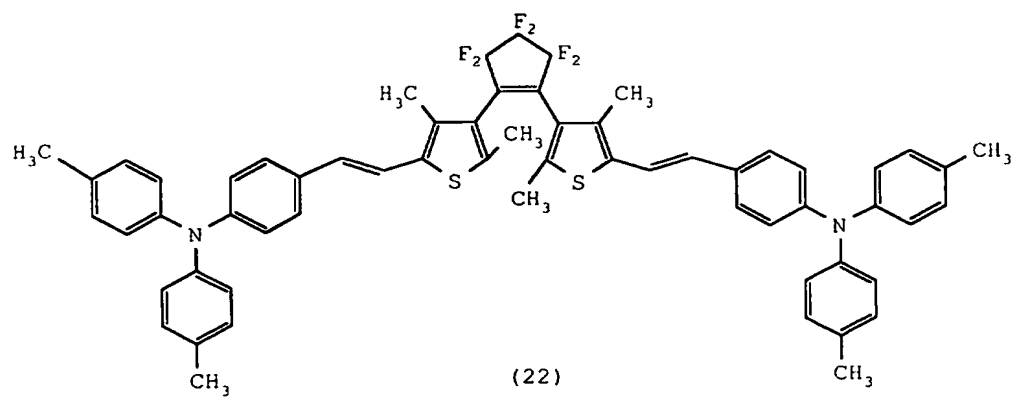
5 Comme indiqué sur la Fig. 14, la forme à cycle ouvert du composé a une longueur d'onde maximale de 353 nm et la bande d'absorption s'étend jusqu'à 450 nm. Par comparaison avec le spectre d'absorption du composé photochrome n'ayant pas de double liaison conjuguée entre  
10 son squelette de diaryléthène et le groupe contenant trois groupes aryle de l'Exemple pratique 1 (Fig. 8), le composé de cet Exemple pratique a une longueur d'onde d'absorption plus longue, qui couvre non seulement la lumière ultraviolette mais aussi la lumière bleue.

15 Après l'irradiation par la lumière ultraviolette, la solution contenant le composé (forme à cycle fermé) est colorée et son maximum d'absorption est observé autour de 635 nm.

2. Réactions photochromiques et stabilité du composé  
20 photochrome.

Le composé photochrome selon la formule (22) présente les réactions d'isomérisation indiquées dans les formules suivantes. La réaction de fermeture de cycle se produit efficacement par irradiation avec de la lumière à  
25 400 nm, tandis que la réaction d'ouverture de cycle se produit efficacement par irradiation avec de la lumière de 600 à 700 nm.

60



Il est confirmé qu'un échantillon de la forme à cycle ouvert (22) fond pour devenir un liquide isotrope à 200°C et, par refroidissement du liquide à température ambiante, il se modifie pour passer à un état vitreux transparent et stable. Lorsque l'échantillon à l'état vitreux est à nouveau chauffé, un phénomène de transition vitreuse est observé à 106°C. Ceci signifie que la forme à cycle ouvert (22) a une température de transition vitreuse de 106°C. Donc, elle est considérée comme étant thermiquement suffisamment stable pour un usage pratique. [Production d'un film mince de composé photochrome]

Après dissolution du composé photochrome obtenu (formule (22)) dans du toluène, il est appliqué sur un support de silice par un procédé de revêtement par centrifugation, suivi par une cuisson à 80°C, pour donner un film mince de composé photochrome (épaisseur du film : 0,2  $\mu\text{m}$ ).

Le film mince obtenu est examiné par diffraction aux rayons X et aussi par microscope à lumière polarisée. On observe seulement un large halo lors de la mesure par diffraction aux rayons X. Et lors de l'observation au microscope à polarisation, on observe un film noir parce que la lumière n'est pas transmise par celui-ci à travers les prismes croisés de Nicol. Ces résultats prouvent que ce film mince est un film amorphe homogène.

[Propriétés du film mince]

#### 1. Durabilité

On observe que, même après avoir laissé le film mince durant plus de trois mois, il présente à peine de défauts dus à la cristallisation et, par conséquent, il n'a pas de propriétés dégradées. Ceci signifie que le film mince de la présente invention a une excellente

durabilité, par comparaison avec un film mince organique classique, qui est plus susceptible de cristalliser et, s'il est laissé durant une période prolongée, cristallise plus facilement et dont les parties cristallisées forment  
5 un défaut qui dégrade les propriétés du film mince.

Même après avoir laissé le film mince durant 900 h à 80°C dans le noir, les propriétés optiques du film mince demeurent inchangées.

De même après répétition des réactions  
10 photochromiques durant dix mille fois ou plus, les propriétés du film mince sont à peine détériorées.

## 2. Indice de réfraction

On examine pour le film mince photochrome obtenu, la modification de l'indice de réfraction entre avant et  
15 après l'irradiation par la lumière ultraviolette. En résultat, la différence d'indice de réfraction entre avant l'irradiation par la lumière et à l'état photo-stationnaire est de  $6 \times 10^{-2}$ . De façon similaire à l'Exemple pratique 1, la différence d'indice de  
20 réfraction est plus grande que celle d'un film mince de composé photochrome de type dispersé classique.

[Fabrication d'un dispositif d'enregistrement optique]

Dispositif d'enregistrement optique P1 :

On fabrique un dispositif P1 d'enregistrement  
25 optique de type P1 en : utilisant une plaque de polycarbonate comme support 1; appliquant le composé photochrome de l'Exemple pratique 2 sur le support comme couche d'enregistrement par un procédé de revêtement par centrifugation; déposant une couche réfléchissante sur le  
30 composé photochrome; et ensuite en formant une couche protectrice constituée de résine acrylique sur la couche réfléchissante.



Le dispositif P1 d'enregistrement optique est monté sur un appareil dont le micro est équipé d'un laser à semi-conducteur (longueur d'onde : 400 et 680 nm). Ensuite, on effectue des évaluations d'enregistrement et  
5 de lecture.

Dans les évaluations, pour enregistrer l'information, un laser de 400 nm de longueur d'onde et de 10 mW d'intensité irradie le dispositif pour isomériser le composé photochrome de la couche  
10 d'enregistrement. Après cela, pour lire l'information enregistrée, un laser de 680 nm de longueur d'onde et de 0,2 mW d'intensité irradie le dispositif pour mesurer l'intensité de la lumière réfléchie. En résultat, on obtient un signal de lecture ayant un rapport C/N élevé  
15 de 50 dB ou plus.

Dispositif d'enregistrement optique de type P3 :

on obtient un dispositif P3 d'enregistrement optique de type P3 en formant le composé photochrome de l'Exemple pratique 2 sur un support de polycarbonate.

20 Le dispositif d'enregistrement est disposé dans le système optique représenté sur la Fig. 4, puis un laser He-Cd (longueur d'onde : 442 nm) effectue l'irradiation pour l'isomérisation du composé compris dans la couche d'enregistrement, pour enregistrer l'information.  
25 Ensuite, un laser à semi-conducteur (longueur d'onde : 830 nm) irradie pour mesurer l'indice de réfraction de la lumière transmise. La différence entre l'indice de réfraction obtenu et l'indice de réfraction initial (c'est-à-dire, indice de réfraction avant  
30 l'enregistrement) est lue, pour lire l'information enregistrée.

EXEMPLE PRATIQUE 3 : composé photochrome de tétraphénylméthylène.

[Synthèse du composé photochrome de tétraphénylméthylène]

On synthétise un composé photochrome de  
5 tétraphénylméthylène selon les étapes représentées sur la Fig. 15.

(1) Etape 1 (non représentée): synthèse du 2,4-diméthylthiophène.

Le 2,4-diméthylthiophène est synthétisé de la même  
10 façon que dans l'étape 1 de l'Exemple pratique 1.

(2) Etape 2 : synthèse du 2,4-diméthyl-5-(4-(triphénylméthyl)phényl)thiophène.

On synthétise le liquide décoloré souhaité de 2,4-diméthyl-5-(4-(triphénylméthyl)phényl)thiophène de la  
15 même façon que dans l'étape 2 de l'Exemple pratique 1 excepté qu'on utilise 89,2 g (0,2 mole) de 4-iodo-tétraphénylméthane à la place du 4-iodo-4',4"-diméthyltriphénylamine.

(3) Etape 3 : synthèse du 3-iodo-2,4-diméthyl-5-(4-(triphénylméthyl)phényl)thiophène.  
20

On synthétise le liquide décoloré souhaité de 3-iodo-2,4-diméthyl-5-(4-(triphénylméthyl)phényl)thiophène de la même façon que dans l'étape 3 de l'Exemple pratique 1 excepté qu'on utilise 43,0 g (0,1 mole) de 2,4-  
25 diméthyl-5-(4-(triphénylméthyl)phényl)thiophène à la place du 2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)-amino)phényl)thiophène.

(4) Etape 4 : synthèse du composé photochrome (formule (23) sur la Fig. 14).

30 On synthétise le composé photochrome souhaité de la même façon que dans l'étape 4 de l'Exemple pratique 1 excepté qu'on utilise 38,92 g (0,07 mole) de 3-iodo-2,4-

diméthyl-5-(4-(triphénylméthyl)phényl)thiophène obtenu dans l'étape 3 de cet Exemple pratique à la place du 3-iodo-2,4-diméthyl-5-(4-(N,N'-bis(4-méthylphényl)amino)phényl)thiophène, la quantité de 5 perfluorocyclopentène est de 2,35 ml (0,0175 mole) et l'agitation est effectuée dans des conditions de 0°C durant sept heures.

Pour chacun des composés obtenus dans les étapes respectives mentionnées ci-dessus, on effectue une 10 analyse structurale par <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, FTIR et CPG/MS. Les résultats révèlent que tous ces composés sont les produits souhaités.

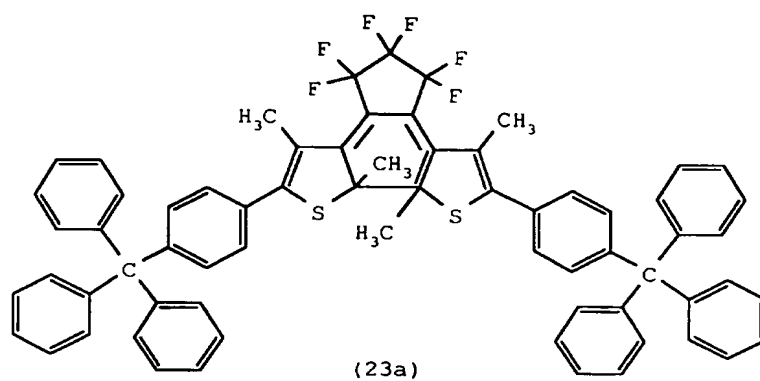
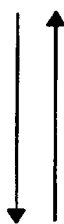
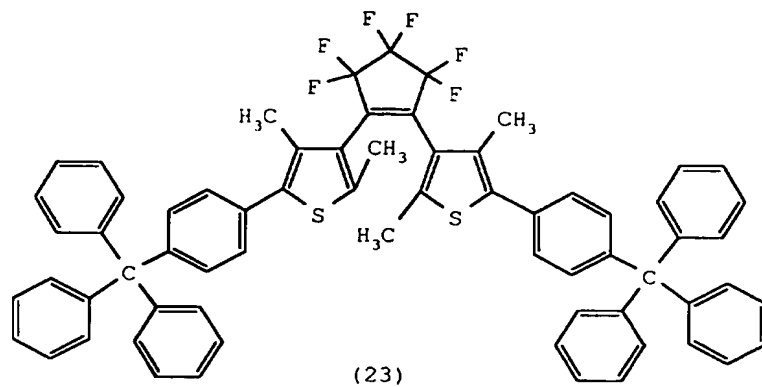
[Propriétés du composé photochrome]

#### 1. Propriétés d'absorption optique

15 On mesure les spectres d'absorption du composé photochrome obtenu (formule (23)). En résultat, il présente des longueurs d'onde maximales à 260 et 330 nm. Après irradiation avec de la lumière ultraviolette de 313 nm de longueur d'onde, la solution contenant la forme à 20 cycle ouvert (formule (23)) est colorée et son absorption maximale est observée autour de 610 nm.

#### 2. Réaction photochromique et stabilité du composé photochrome.

On confirme que le composé photochrome selon la 25 formule (23) présente la réaction d'isomérisation réversible représentée par les formules suivantes.



On observe que le cristal de la forme à cycle ouvert obtenu par recristallisation fond pour devenir un liquide isotrope à 265°C et, par refroidissement du liquide à température ambiante, il se transforme pour prendre un  
5 état vitreux stable et transparent. Lorsque le composé à l'état vitreux est à nouveau chauffé, on observe un phénomène de transition vitreuse à 110°C.

[Production d'un film mince de composé photochrome]

Après dissolution du composé photochrome obtenu  
10 (formule (23)) dans du toluène, il est appliqué sur un support de silice par un procédé de revêtement par centrifugation, suivi par une cuisson à 80°C, pour donner un film mince de composé photochrome (épaisseur du film : 0,2 µm).

15 Le film mince obtenu est examiné par diffraction aux rayons X et aussi par microscope à lumière polarisée. On observe seulement un large halo lors de la mesure par diffraction aux rayons X. Et lors de l'observation au microscope à polarisation, on observe un film noir parce  
20 que la lumière n'est pas transmise par celui-ci à travers les prismes croisés de Nicol. En conséquence, il est prouvé que ce film mince est un film amorphe homogène.

A des fins de comparaison avec ce film mince, on fabrique aussi un film mince de type dispersé (épaisseur  
25 du film : 0,2 µm) du composé photochrome de cet Exemple pratique (celui-ci est appelé Exemple pratique 3 ci-après). Pour obtenir le film mince comparatif, on utilise un liquide de dispersion dans lequel on disperse 30 parties en poids du composé photochrome dans 100 parties  
30 en poids de PMMA, et on applique le liquide de dispersion au support par un procédé de revêtement par

centrifugation, de la même façon que pour le film mince de l'Exemple pratique 3.

Pour le film mince de type dispersé, il est confirmé que le composé contenu dans le film mince comparatif  
5 présente aussi des réactions d'isomérisation réversibles à la lumière.

[Propriétés du film mince]

#### 1. Durabilité

Même si le film mince de l'Exemple pratique 3 est  
10 laissé durant plus de trois mois, la cristallisation se produit à peine. Ceci prouve que le film mince est un film amorphe homogène.

#### 2. Propriétés d'absorption optique

On mesure les spectres d'absorption des films  
15 minces du composé photochrome décoloré obtenu (forme à cycle ouvert) avant et après l'irradiation par de la lumière ultraviolette à 313 nm. Les résultats sur les films minces obtenus dans l'Exemple pratique 3 et l'Exemple comparatif 3 sont respectivement représentés  
20 sur les Fig. 16 et 17. Comme représenté sur la Fig. 16, le film mince avant l'irradiation à la lumière ultraviolette présente un maximum d'absorption à 310 nm. Le film mince après l'irradiation à la lumière ultraviolette présente en outre un pic d'absorption à  
25 616 nm.

On irradie avec de la lumière ultraviolette à 313 nm jusqu'à ce que le film mince atteigne l'état photo-stationnaire, puis on mesure l'absorbance à 610 nm. De plus, on examine le taux d'augmentation de l'absorbance  
30 obtenue par rapport à l'absorbance initiale avant l'irradiation à la lumière ultraviolette. En résultat, le film mince de l'Exemple pratique 3 présente une

modification d'absorbance environ trois fois plus grande que l'Exemple comparatif 3 (c'est-à-dire le film mince de type dispersé). On pense que la raison en est ce qui suit. Le film mince amorphe de l'Exemple pratique 3 peut  
5 contenir une quantité supérieure de composé photochrome par rapport au film mince de type dispersé classique, si ces films ont la même épaisseur. Ainsi, le film mince de l'Exemple pratique 3 peut présenter les propriétés optiques dérivées du composé photochrome plus  
10 efficacement.

### 3. Indice de réfraction.

On irradie les films minces décolorés (forme à cycle ouvert) de l'Exemple pratique 3 et de l'Exemple comparatif 3 avec de la lumière ultraviolette (laser He-  
15 Ne) pour examiner la relation entre le temps d'irradiation à la lumière ultraviolette et la modification d'indice de réfraction du film mince. Les résultats sont indiqués sur la Fig. 18.

Comme représenté sur la Fig. 18, la différence  
20 d'indice de réfraction du film mince de l'Exemple pratique 3 entre avant l'irradiation à la lumière ultraviolette (c'est-à-dire au temps 0) et après l'irradiation à la lumière ultraviolette (c'est-à-dire, à l'état photo-stationnaire) est de  $5 \times 10^{-2}$ , tandis que  
25 celle du film mince de l'Exemple comparatif 3 est de  $7 \times 10^{-3}$ . On pense que la raison en est ce qui suit. Comme le film mince de l'Exemple pratique 3 est un film mince amorphe constitué du composé photochrome par lui-même, l'indice de réfraction est modifié de façon plus notable  
30 d'après la modification de la structure de la molécule photochrome par l'irradiation lumineuse que celui du film mince dispersé dans le PMMA de l'Exemple Comparatif 3.

[Fabrication d'un dispositif d'enregistrement optique]

Dispositif d'enregistrement optique de type P1 :

on fabrique un dispositif P1 d'enregistrement optique de type P1 en : plaçant le film mince de composé photochrome de l'Exemple pratique 3 sur un support translucide de polycarbonate; en plaçant ensuite une couche réfléchissante constituée d'Al sur le film mince; et ensuite en formant une couche protectrice constituée de résine acrylique sur la couche réfléchissante.

10 On irradie le dispositif d'enregistrement optique P1 avec de la lumière ultraviolette pour faire passer le composé photochrome contenu dans la couche d'enregistrement à l'état coloré, pour l'initialiser. Ensuite, on monte le dispositif P1 d'enregistrement  
15 optique sur un appareil dont le micro est équipé d'un laser à semi-conducteur (longueur d'onde : 680 nm). Ensuite, on effectue les évaluations d'enregistrement et de lecture.

Lors de l'évaluation, pour enregistrer  
20 l'information, un laser de 680 nm de longueur d'onde et de 10 mW d'intensité irradie le dispositif pour isomériser le composé photochrome de la couche d'enregistrement. Après cela, pour lire l'information enregistrée, un laser ayant la même longueur d'onde que  
25 celle de l'enregistrement et ayant une intensité diminuée irradie le dispositif pour mesurer l'intensité de la lumière réfléchie. En résultat, on obtient un signal de lecture ayant un rapport C/N élevé de 50 dB ou plus.

Dispositif d'enregistrement optique de type P3 :

30 on fabrique un dispositif P3 d'enregistrement optique de type P3 en plaçant le film mince de composé photochrome de l'Exemple pratique 3 sur un support

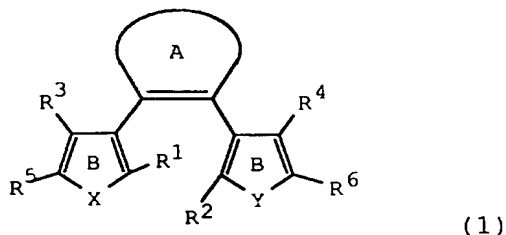


translucide de polycarbonate. Le dispositif d'enregistrement optique obtenu est placé dans le système optique représenté sur la Fig. 4, et ensuite on irradie le système avec un laser Ar (longueur d'onde : 363 nm) 5 pour enregistrer l'information. L'information enregistrée peut être lue en fonction de la différence d'indice de réfraction, qui est mesurée par un laser à semi-conducteur (longueur d'onde : 830 nm).

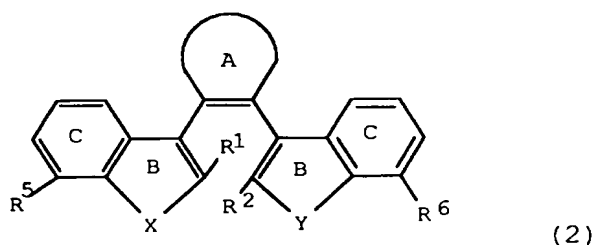
Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux 10 exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composé photochrome de diaryléthène représenté par la formule suivante (1) ou (2), dans laquelle  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un groupe organique ayant au moins trois groupes aryle :



5



dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans le groupe constitué du furane, du thiophène et du pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son dérivé ;  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ; et  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano, d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe

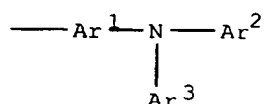
10

15

20

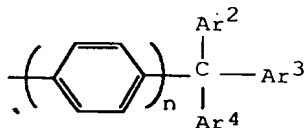
nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.

2. Composé photochrome selon la revendication 1,  
5 caractérisé en ce que R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un groupe diarylaminoaryle représenté par la formule suivante :



- dans laquelle Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> et Ar<sup>3</sup> représentent chacun un  
10 élément choisi dans le groupe constitué d'un cycle benzénique, d'un cycle condensé, d'un hétérocycle et des dérivés de ceux-ci et ils peuvent être identiques ou différents.

- 15 3. Composé photochrome selon la revendication 1, caractérisé en ce que R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un groupe triarylméthylène-phénylène représenté par la formule suivante :

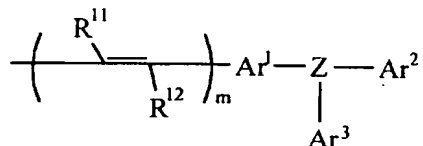


- 20 dans laquelle n représente un entier de 1 ou 2 ; Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> et Ar<sup>4</sup> représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué du cycle benzénique, d'un cycle condensé, d'un hétérocycle et des dérivés de ceux-ci et ils peuvent être identiques ou différents.

25

4. Composé photochrome selon la revendication 1, caractérisé en ce que R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un

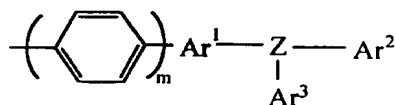
groupe contenant trois groupes aryle représentés par la formule suivante :



dans laquelle Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> et Ar<sup>3</sup> représentent chacun un  
 5 élément choisi dans un groupe constitué du cycle  
 benzénique, d'un cycle condensé, d'un hétérocycle et des  
 dérivés de ceux-ci et ils peuvent être identiques ou  
 différents ; m représente un entier de 1 ou 2 ; R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup>  
 10 représentent chacun un élément choisi dans le groupe  
 constitué de l'atome d'hydrogène et d'un groupe alkyle  
 ayant 1 à 6 atomes de carbone et ils peuvent être  
 identiques ou différents l'un de l'autre ; et Z est un  
 élément ayant une valence de 3.

15 5. Composé photochrome selon la revendication 4,  
 caractérisé en ce que Z représente l'atome d'azote.

6. Composé photochrome selon la revendication 1,  
 caractérisé en ce que R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un  
 20 groupe contenant trois groupes aryle représentés par la  
 formule suivante :



dans laquelle Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> et Ar<sup>3</sup> représentent chacun un  
 élément choisi dans un groupe constitué du cycle  
 25 benzénique, d'un cycle condensé, d'un hétérocycle et des  
 dérivés de ceux-ci et ils peuvent être identiques ou

différents ; m représente un entier de 1 ou 2 ; et Z est un élément ayant une valence de 3.

7. Composé photochrome selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cycle A représente le perfluorocyclopentylidène.

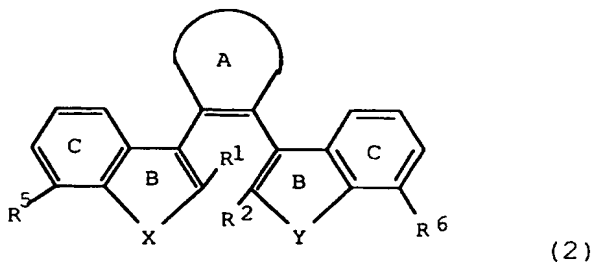
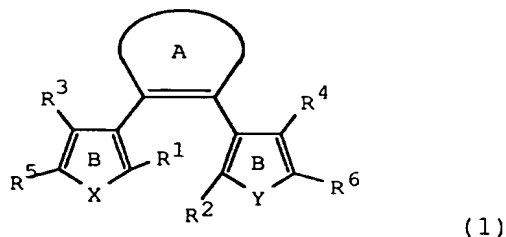
8. Composé photochrome selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cycle B représente le thiophène.

10

9. Dispositif à fonctionnement optique comprenant :  
une substance ; et

un film mince amorphe placé sur le support, le film mince étant constitué d'un composé photochrome représenté par

15 la formule suivante :



dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans le groupe constitué du furane, du thiophène et du pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe

20

maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son dérivé ;  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils  
5 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano, d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe  
10 nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ; et  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un groupe contenant au moins trois groupes aryle.

15 10. Dispositif à fonctionnement optique selon la revendication 9 comprenant en outre une couche réfléchissante placée sur le film mince amorphe.

20 11. Dispositif à fonctionnement optique selon la revendication 9 comprenant en outre une couche protectrice pour protéger le film mince.

25 12. Dispositif à fonctionnement optique selon la revendication 10 comprenant en outre une couche protectrice pour protéger la couche réfléchissante.

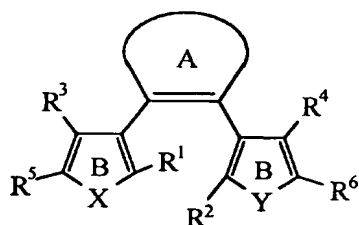
30 13. Procédé pour enregistrer et lire une information utilisant un dispositif à fonctionnement optique comprenant un support translucide et un film mince amorphe d'un composé photochrome représenté par la formule suivante, le film mince étant placé sur le support, le procédé consistant à :

irradier avec de la lumière pour enregistrer vers le dispositif à fonctionnement optique pour isomériser la partie irradiée par la lumière du composé photochrome de façon à enregistrer l'information sur le film mince

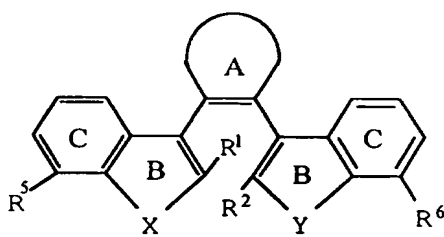
5 amorphe ; et

irradier avec de la lumière pour lire vers le dispositif à fonctionnement optique ayant une information enregistrée de sorte que la lumière de lecture est transmise à travers le film mince amorphe ; et

10 détecter l'indice de réfraction de la lumière transmise de façon à lire l'information par rapport à la différence entre l'indice de réfraction détecté et l'indice de réfraction initial du film mince amorphe avant l'étape d'irradiation avec de la lumière pour l'enregistrement :



(1)



(2)

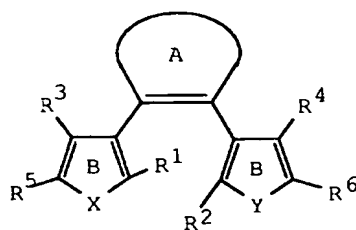
dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans le groupe constitué du furane, du thiophène et du pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son

20

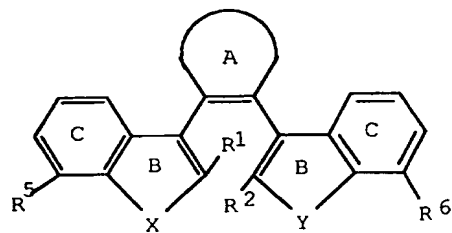
dérivé ;  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
5  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano, d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils  
10 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
et  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un groupe contenant au moins trois groupes aryle.

14. Procédé pour enregistrer et lire de l'information  
15 utilisant un dispositif à fonctionnement optique comprenant un support translucide et un film mince amorphe du composé photochrome représenté par la formule suivante, le film mince étant placé sur le support, le procédé consistant à :  
20 irradier avec de la lumière pour enregistrer vers le dispositif à fonctionnement optique pour isomériser la partie irradiée par la lumière du composé photochrome de façon à enregistrer l'information sur le film mince amorphe ;  
25 irradier avec de la lumière pour lire vers le dispositif à fonctionnement optique ayant une information enregistrée de sorte que la lumière de lecture est transmise à travers le film mince amorphe ; et  
lire l'information en fonction de l'absorbance de la  
30 lumière transmise :





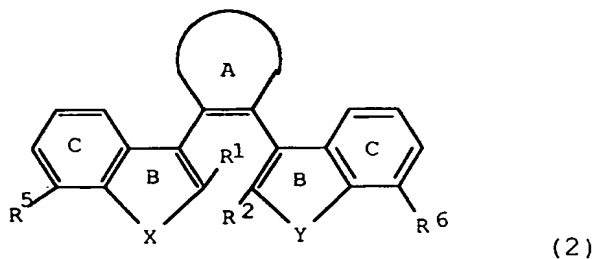
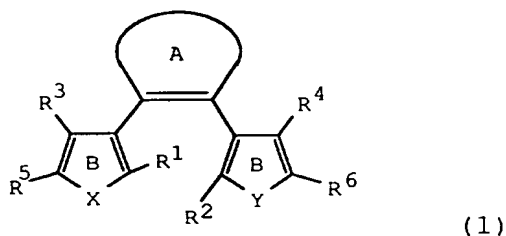
(1)



(2)

dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans  
 5 le groupe constitué du furane, du thiophène et du  
 pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans  
 le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle  
 aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe  
 maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son  
 10 dérivé ; R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un élément choisi  
 dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un  
 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils  
 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
 R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent chacun un élément choisi dans le  
 15 groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe  
 alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano,  
 d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe  
 nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils  
 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
 20 et R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un groupe contenant au  
 moins trois groupes aryle.

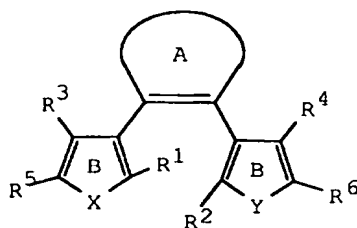
15. Procédé pour enregistrer et lire utilisant un dispositif à fonctionnement optique comprenant un film mince amorphe de composé photochrome représenté par la formule suivante et une partie réfléchissante pour  
 5 réfléchir la lumière qui est passée à travers le film mince, le procédé consistant à :  
 irradier avec de la lumière pour enregistrer vers le dispositif à fonctionnement optique pour isomériser la partie irradiée par la lumière du composé photochrome de  
 10 façon à enregistrer l'information sur le film mince amorphe ;  
 irradier avec de la lumière pour lire vers le dispositif à fonctionnement optique ayant une information enregistrée de sorte que la lumière de lecture est  
 15 réfléchiée par la partie réfléchissante ; et  
 lire l'information en fonction de l'absorbance de la lumière réfléchiée :



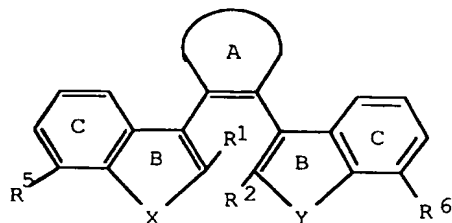
20 dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans le groupe constitué du furane, du thiophène et du pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans

le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son dérivé ;  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un élément choisi  
5 dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un élément choisi dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe  
10 alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano, d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ; et  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un groupe contenant au  
15 moins trois groupes aryle.

16. Dispositif à fonctionnement optique comprenant :  
un support translucide ;  
une couche de plastique transparent placée sur le  
20 support ;  
un premier et un second guide d'ondes optiques formés à l'intérieur de la couche de plastique transparent, chacun desquels a une première et une seconde ramification pour dévier la lumière passant à travers ceux-ci ; et  
25 un film mince de composé photochrome représenté par la formule suivante, le film mince étant gainé sur le premier guide d'ondes optiques entre la première et la seconde ramification de celui-ci :



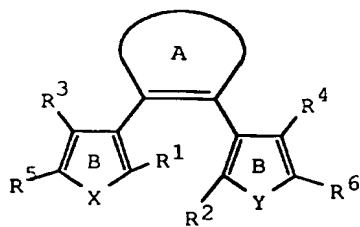
(1)



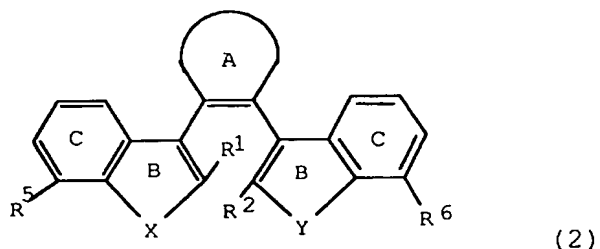
(2)

dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans  
 5 le groupe constitué du furane, du thiophène et du  
 pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans  
 le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle  
 aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe  
 maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son  
 10 dérivé ; R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un élément choisi  
 dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un  
 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils  
 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
 R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent chacun un élément choisi dans le  
 15 groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe  
 alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano,  
 d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe  
 nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils  
 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
 20 et R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un groupe contenant au  
 moins trois groupes aryle.

17. Procédé de commutation optique utilisant un dispositif à fonctionnement optique comprenant un support translucide, une couche de plastique transparent placée sur le support, un premier et un second guide d'ondes optiques formés à l'intérieur de la couche de plastique transparent, chacun desquels a au moins une première et une seconde ramifications espacées l'une de l'autre dans la direction de déplacement de la lumière pour dévier la lumière passant à travers chaque guide d'ondes optiques, et un film mince de composé photochrome représenté par la formule suivante, le film mince étant gainé sur le premier guide d'ondes optiques entre la première et la seconde ramifications de celui-ci, le procédé consistant à :
- introduire un signal lumineux vers le premier et le second guide d'ondes optiques ; et
- irradier avec une lumière capable d'isomériser le composé photochrome de sorte que le signal lumineux étant passé à travers une partie isomérisée du composé photochrome et le signal lumineux passant à travers le second guide d'onde interfèrent l'un avec l'autre à la seconde ramification pour contrôler les intensités de chaque signal lumineux provenant du premier et du second guide d'ondes optiques :



(1)



dans laquelle le cycle B est un hétérocycle choisi dans  
 le groupe constitué du furane, du thiophène et du  
 pyrrole ; le cycle A est au moins un élément choisi dans  
 5 le groupe constitué d'un groupe alicyclique, d'un cycle  
 aromatique, d'un anhydride maléique et d'un groupe  
 maléimide ; le cycle C est un cycle benzénique ou son  
 dérivé ;  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un élément choisi  
 dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène et d'un  
 10 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et ils  
 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
 $R^3$  et  $R^4$  représentent chacun un élément choisi dans le  
 groupe constitué d'un atome d'hydrogène, d'un groupe  
 alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, d'un groupe cyano,  
 15 d'un groupe aryle, d'un atome halogène, d'un groupe  
 nitro, d'un groupe amino et d'un groupe alkoxy, et ils  
 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre ;  
 et  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un groupe contenant au  
 moins trois groupes aryle.

FIG. 1

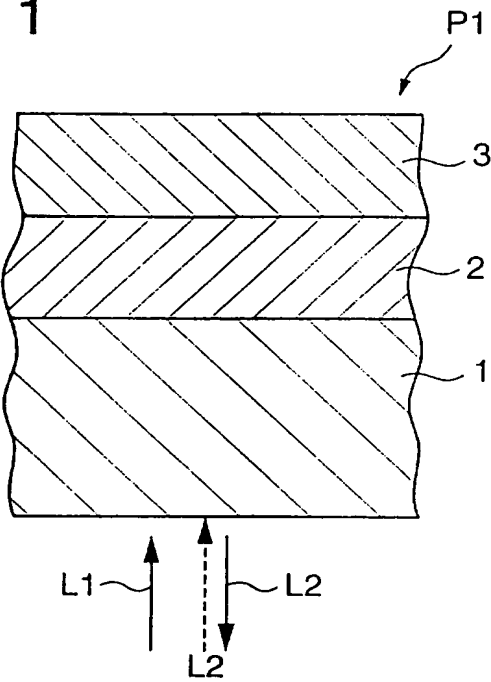


FIG. 2

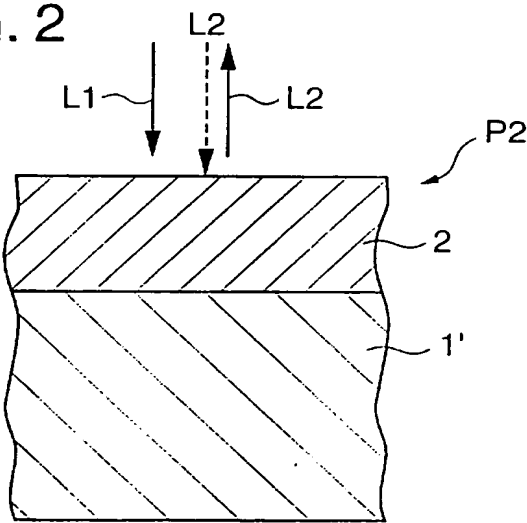


FIG. 3

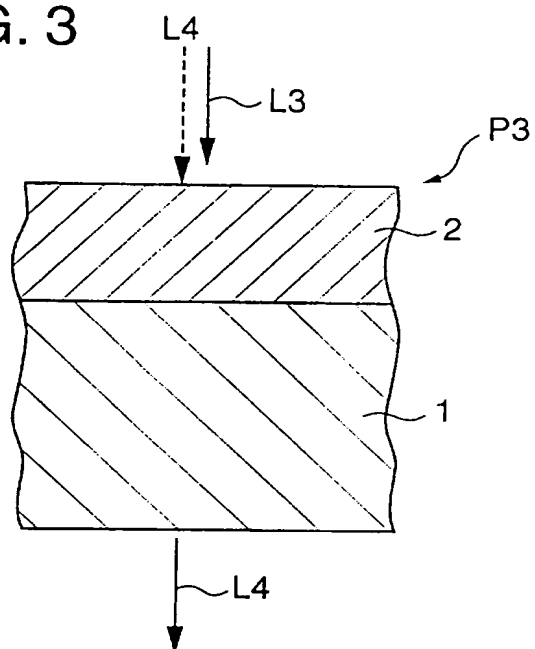


FIG. 4A

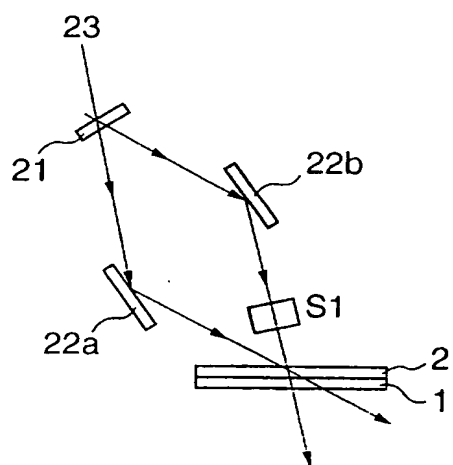


FIG. 4B

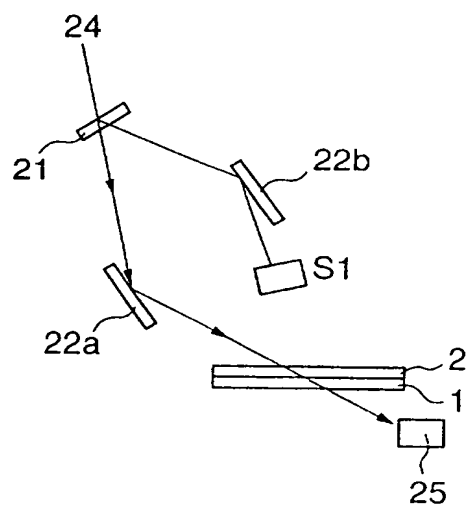




FIG. 5A

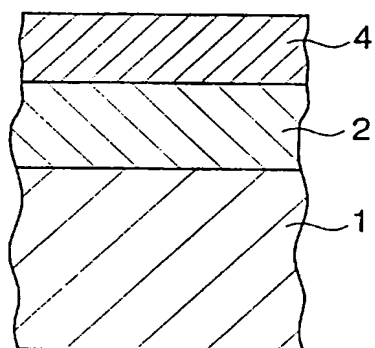


FIG. 5B

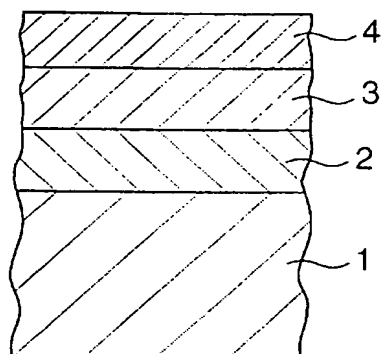
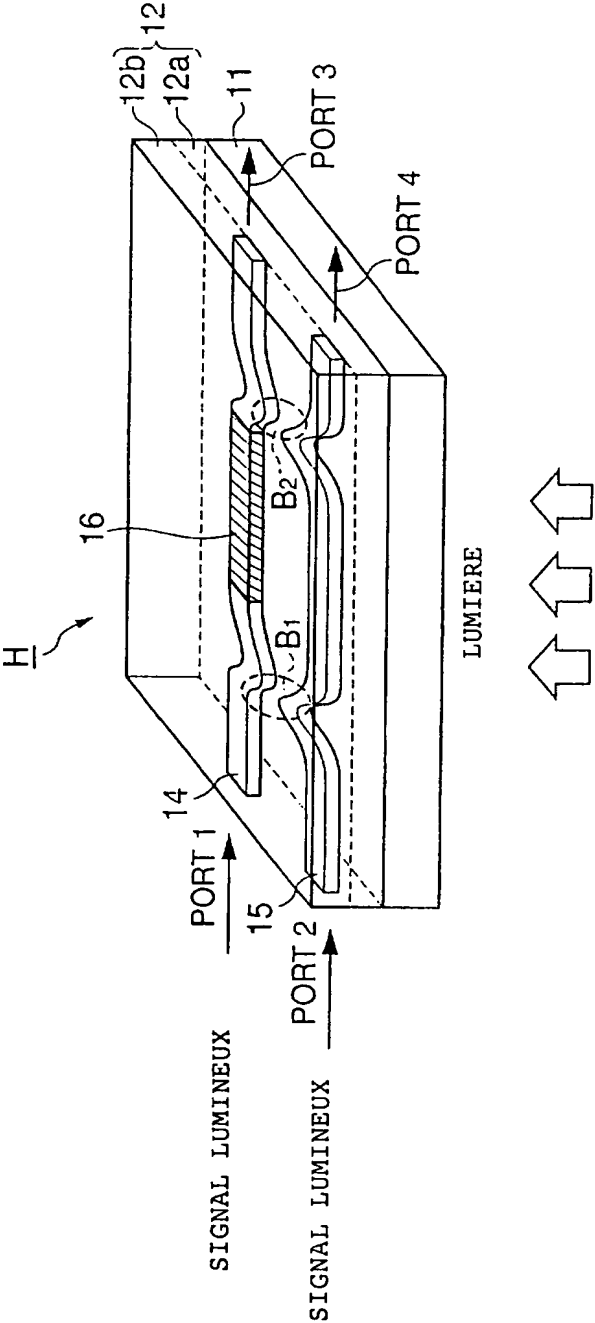
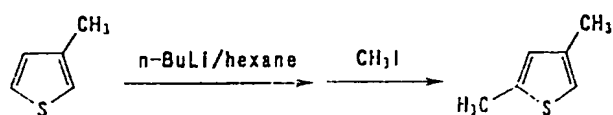


FIG. 6

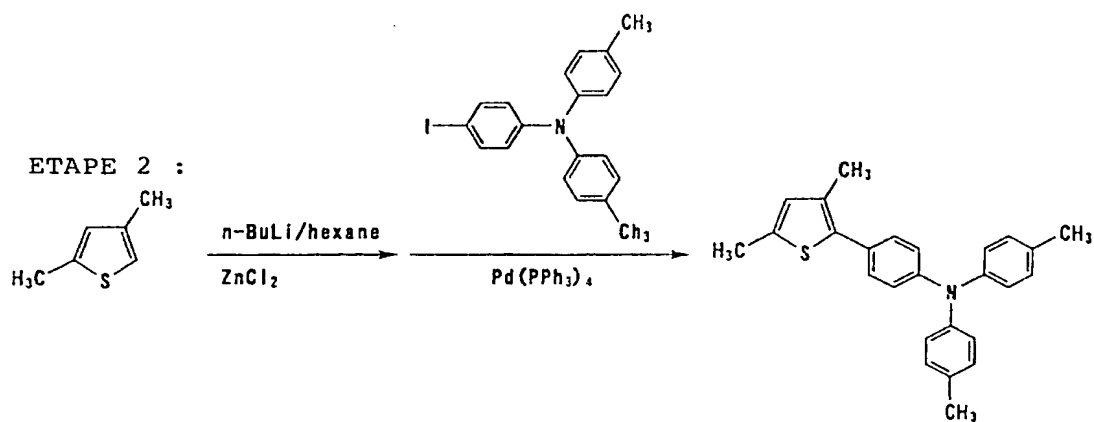


5/13  
FIG. 7

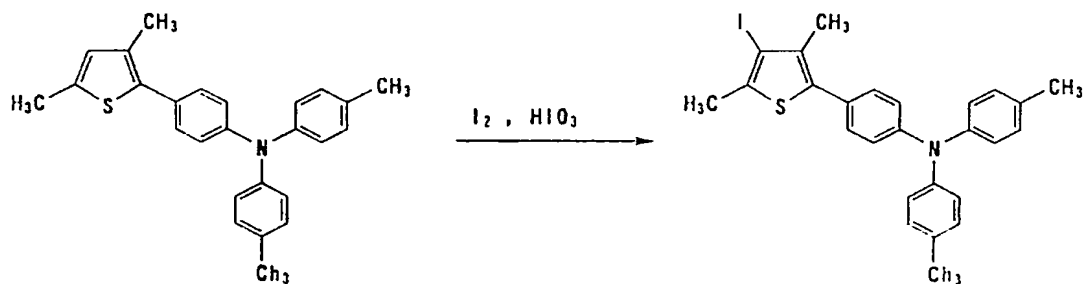
ETAPE 1 :



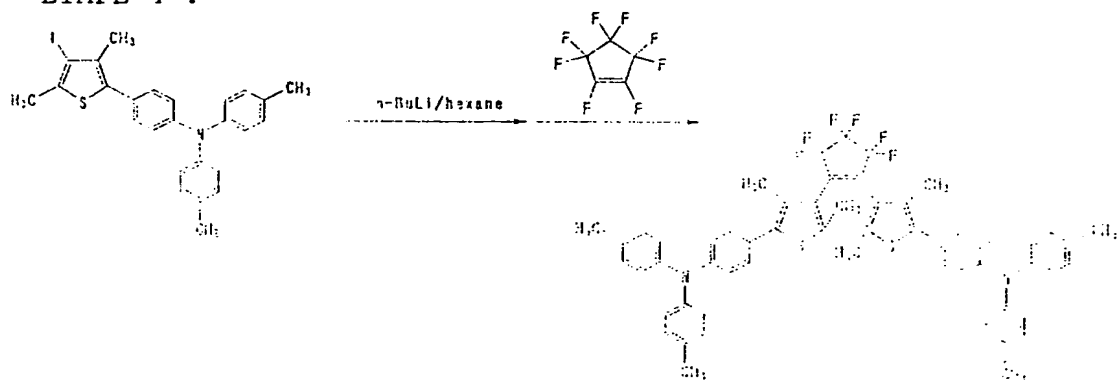
ETAPE 2 :



ETAPE 3 :



ETAPE 4 :



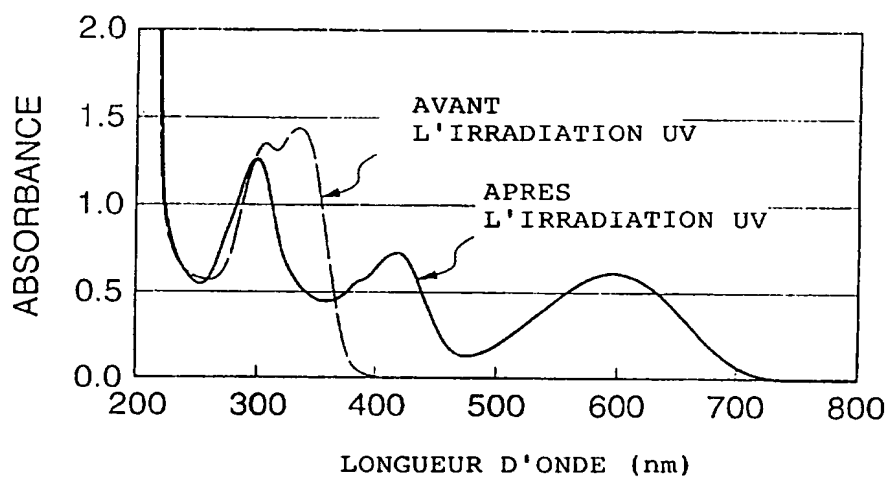
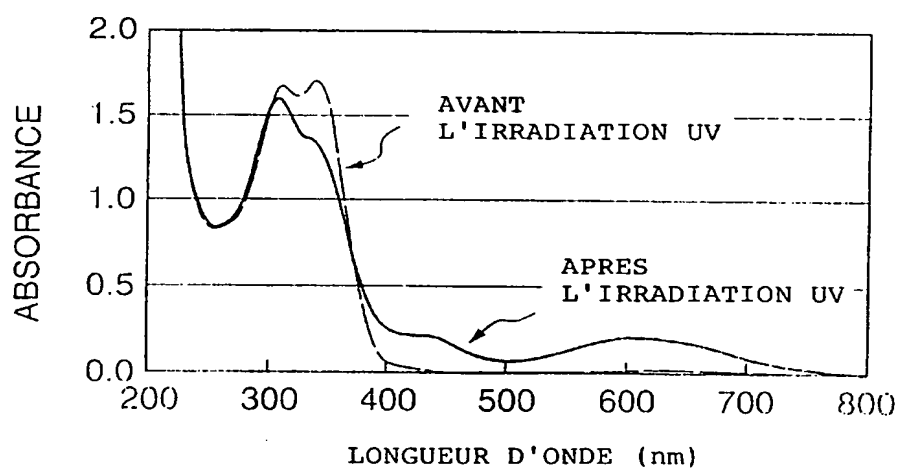
6/13  
FIG. 8

FIG. 9



7/13

FIG. 10

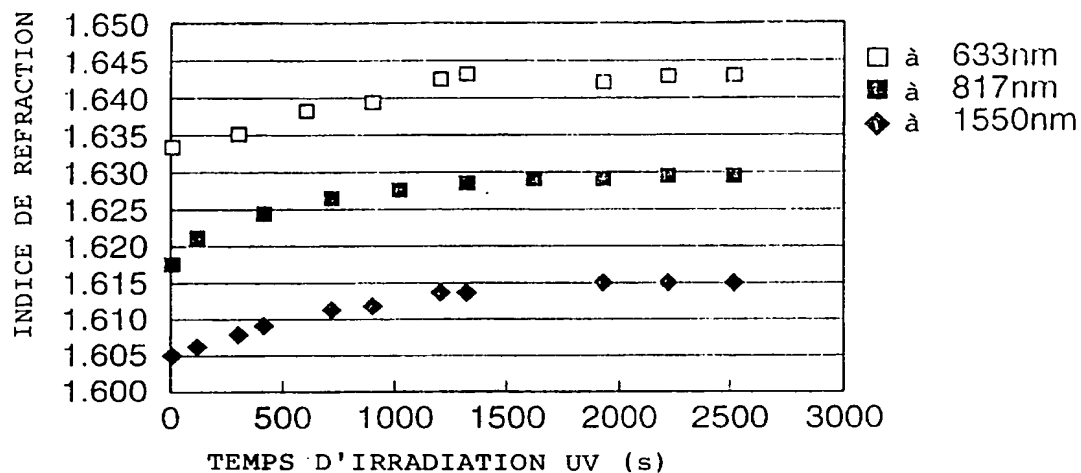
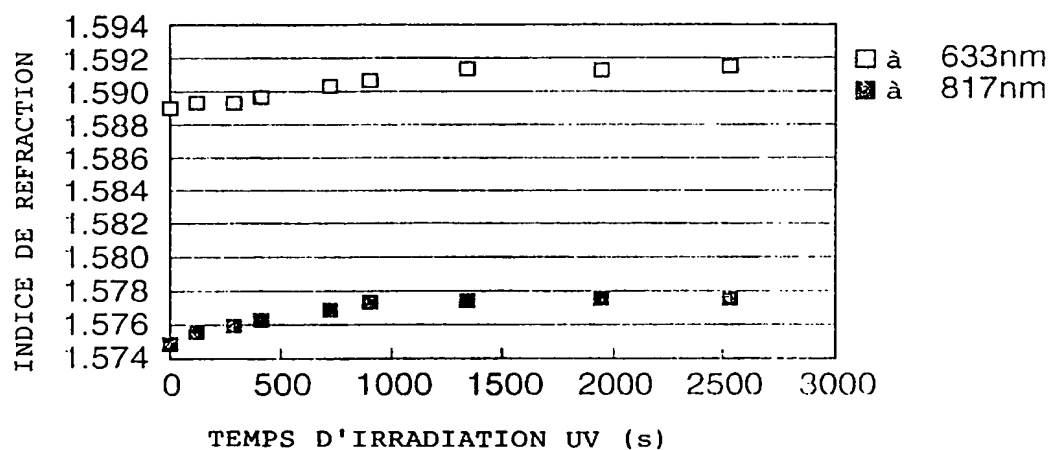


FIG. 11



8/13

FIG. 12

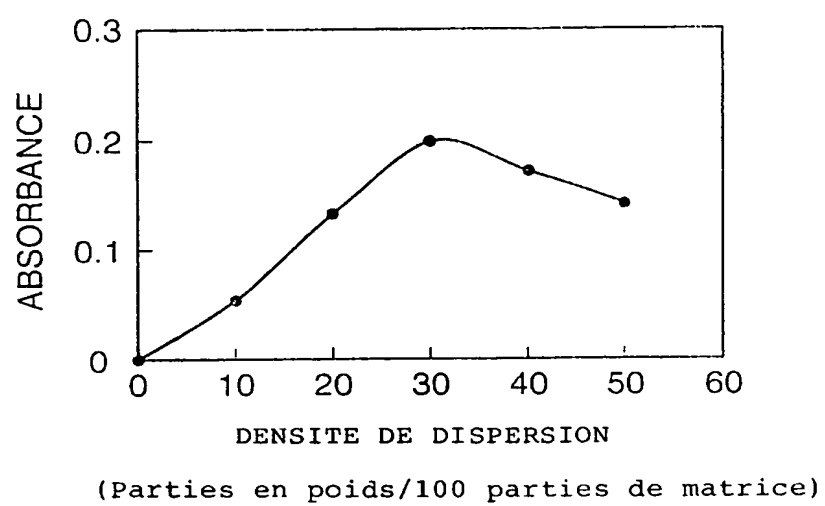
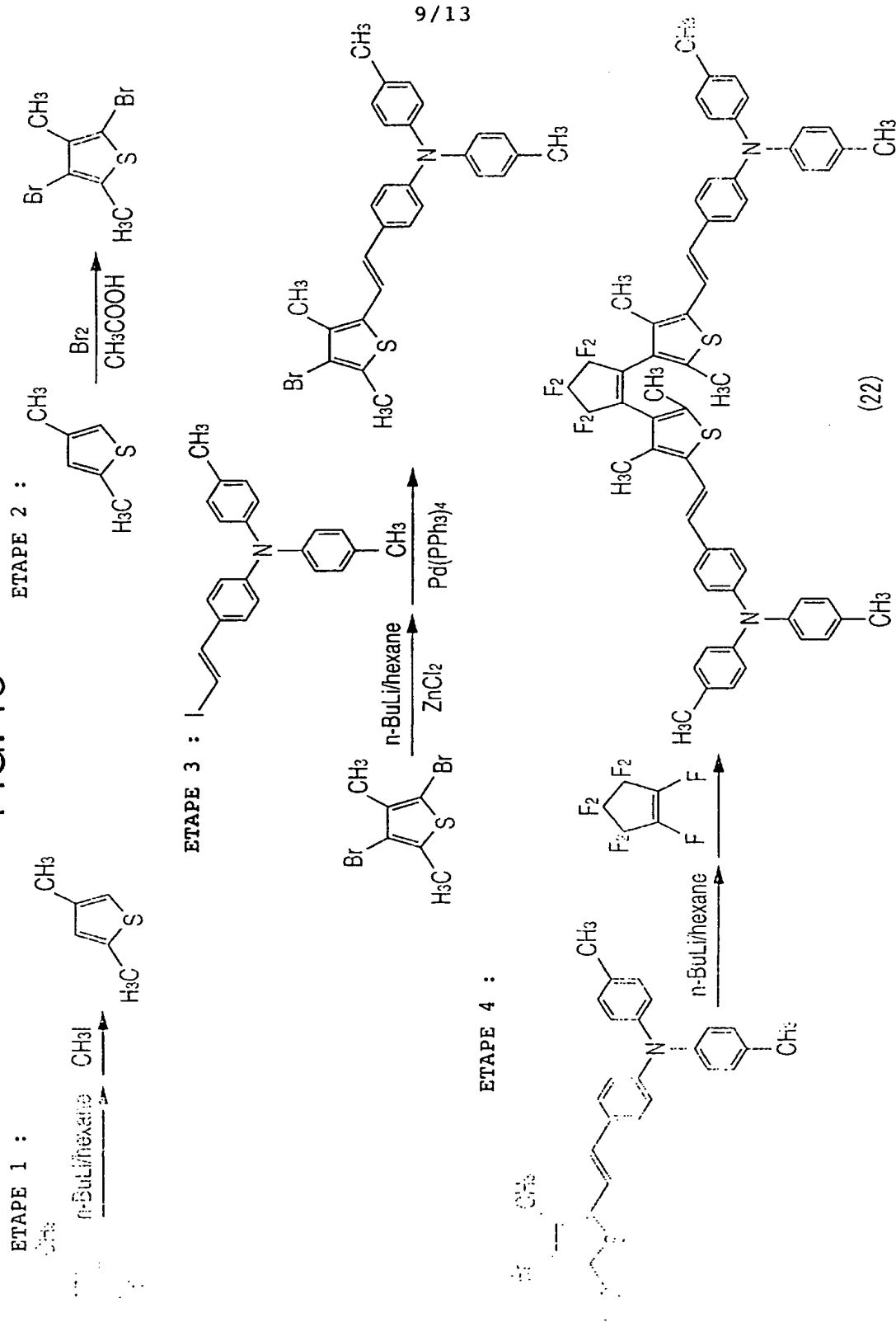
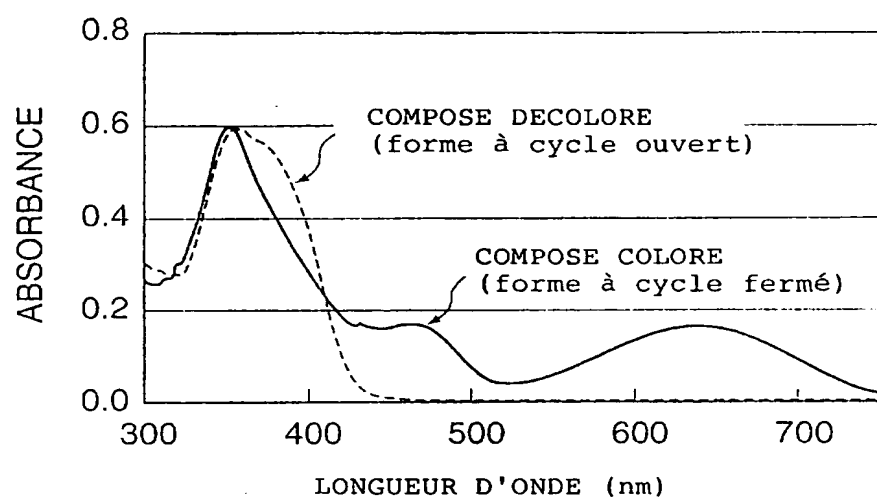


FIG. 13

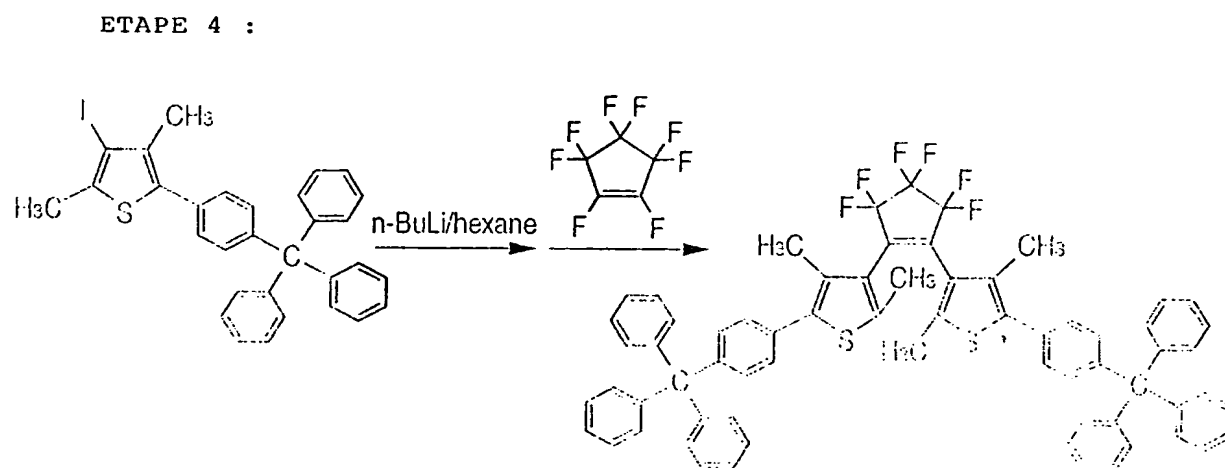
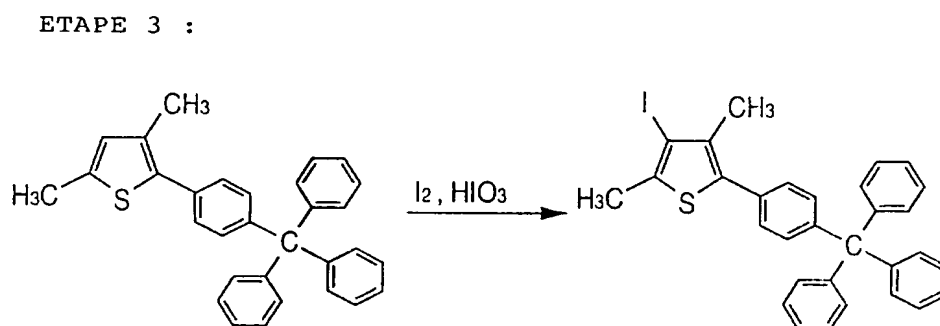
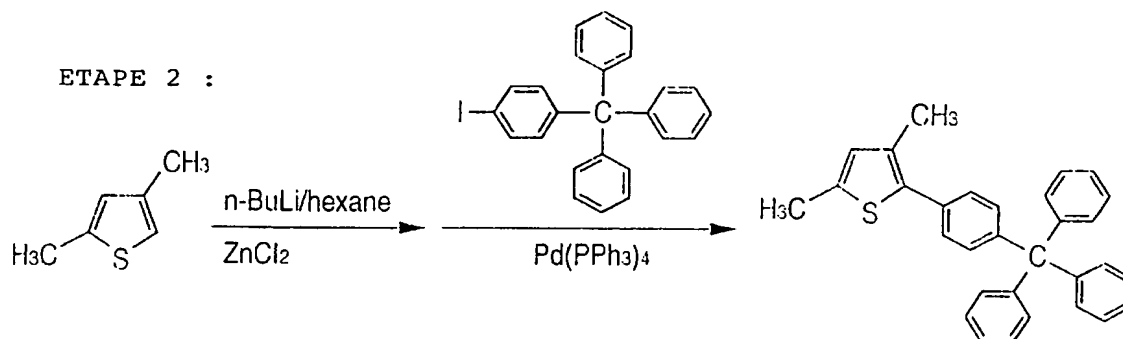


10/13

FIG. 14





11/13  
FIG. 15

12/13

FIG. 16

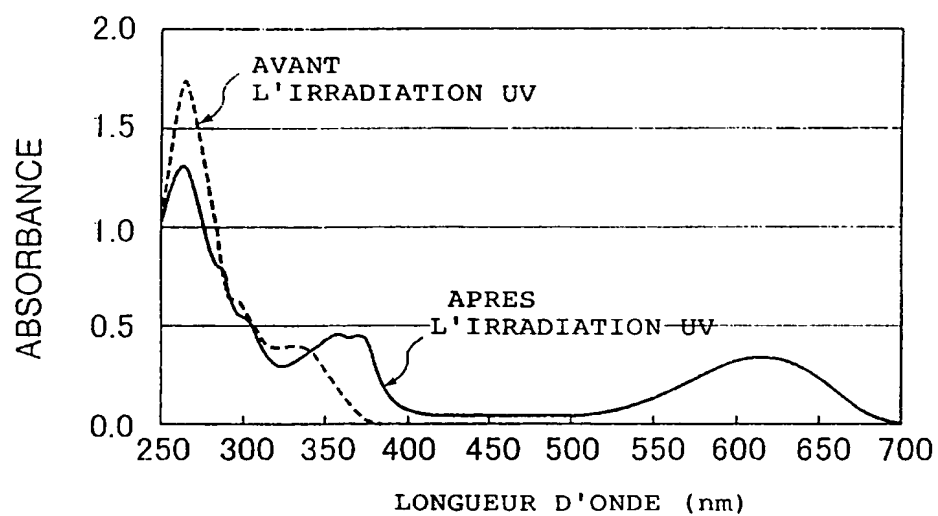
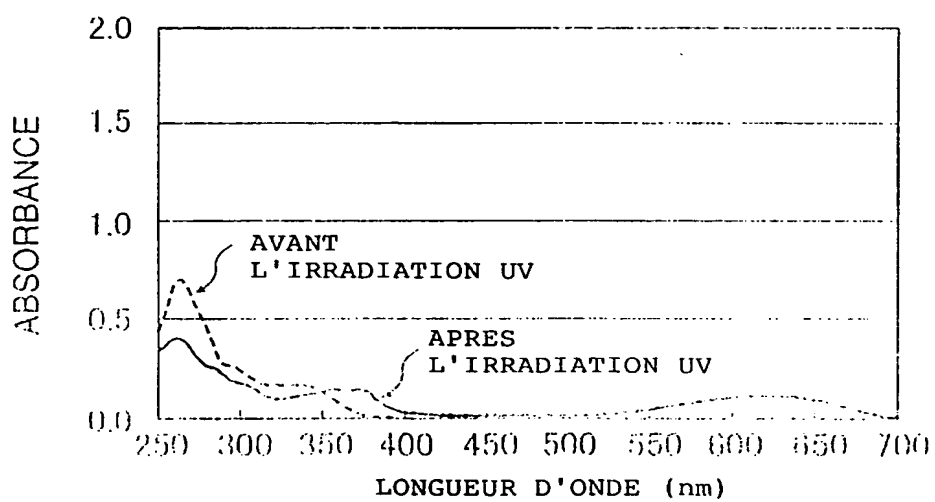


FIG. 17



13/13

FIG. 18

